ÜBER DIE

KRYSTALLFORMEN

DER

ISOMORPHEN NITRATE DER BLEIGRUPPE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER UNIVERSITÄT ROSTOCK.

VERFASST

VON

LUDWIG WULFF.

MIT 2 LITHOGR. TAFELN UND 12 HOLZSCHNITTEN.

LEIPZIG,

WILHELM ENGELMANN.

1879.

Abdruck aus: „Groth, Zeitschrift f. Krystallographie. IV“.

SEINEN

THEUREN ELTERN

IN INNIGER DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0214

Einleitung.

Es ist längst bekannt, dass die wasserfreien Nitrate der Bleigruppe dem regulären Systeme angehören; doch während man früher deren vorwaltend auftretendes Oktaëder für holoëdrisch oder später für pentagonalhemiëdrisch ansah, wurde durch neuere Untersuchungen, wenigstens für Barytsalpeter, nachgewiesen, dass deren Formen als tetartoëdrische gedeutet werden müssen.

Mohs*) vertrat zuerst die Möglichkeit der Tetartoëdrie im regulären System und führte die Bezeichnung »tetraëdrisches Pentagondodekaëder« für den Viertelflächner von mOn ein. Als Zeichen für die vier möglichen Formen giebt er $r\frac{Tn}{4}$, $-r\frac{Tn}{4}$, $l\frac{Tn}{4}$ und $-l\frac{Tn}{4}$ an. Er entwickelt die geometrischen Eigenschaften dieser Formen und berechnet auch die Winkelgrössen für diejenigen Viertelflächner, welche aus den drei damals bekannten Hexakisoktaëdern abgeleitet werden können. Diese theoretische Annahme hat sich indessen zu Anfang wenig Eingang verschafft; auch Naumann nimmt diese Betrachtung nicht in diejenigen seiner Werke auf, die vor 1856 erschienen.

Im Jahre 1829 gab Mitscherlich**) für chlorsaures und bromsaures Natron die Combination von einem Tetraëder, dem Gegentetraëder, dem Würfel und dem Granatoëder an. 1853 wies Herr Rammelsberg***)

*) Fr. Mohs, Naturgeschichte des Mineralreiches 1836, 2. Aufl., p. 83. (Die erste Auflage ist mir leider nicht zugänglich.)

) Poggendorff's Annalen 1829, **17, 388.

***) Ebendaselbst 1853, **90**, 15.

daran die Coëxistenz von pentagonaler und tetraëdrischer Hemiëdrie nach, ohne aber auf die gegenseitige Lage der Tetraëder und des Pyritoëders näher einzugehen.

Dieses Verhältniss wurde nun specieller behandelt von Marbach in einer 1854 erschienenen Arbeit*). Er geht in seinen Betrachtungen auf das Pentagondodekaëder zurück und zeigt, wie von den acht regelmässigen (hexaëdrischen) Ecken abwechselnd vier als rechte und vier als linke aufzufassen seien. Für diese Bezeichnungen ist ihm die Richtung der Normalen oder Mittellinien maassgebend, die in den drei die Ecke bildenden symmetrischen Pentagonen von der Spitze nach der Mitte der Grundlinie gezogen werden können (Fig. 1, Taf. IV). Entspricht die Richtung dieser Mittellinien derjenigen, nach welcher sich der Zeiger der Uhr fortbewegt, so bezeichnet er die Ecke als eine rechte (*R*), im entgegengesetzten Falle als eine linke (*L*). Mit einem Pentagondodekaëder kann demnach auch ein Tetraëder in zweierlei Weise verbunden sein, entweder stumpft es die rechten Ecken ab, oder die linken, und je nachdem bezeichnet Marbach die Combination als eine rechte oder linke und giebt an, dass beide enantiomorphe Gestalten sind. Beide Combinationen zeigte das chlorsaure Natron, und die optische Untersuchung ergab, dass die rechten Combinationen die Polarisationsebene nach rechts, die linken nach links drehten. In einer im folgenden Jahre**) erschienenen Arbeit theilt er mit, dass auch bromsaures Natron und essigsaures Uranoxydnatron circularpolarisirend seien.

Durch jene Resultate angeregt, nahm sich C. Naumann***) der Sache vom theoretischen Standpunkte aus an. Er entwickelte, dass die Coëxistenz von geneigtflächig und von parallelflächig hemiëdrischen Formen, die in der Hemiëdrie nach den früheren Erfahrungen unmöglich war, in der Tetartoëdrie möglich sei. Er wies nämlich in dieser Arbeit nach, dass durch Anwendung der Tetartoëdrie auf die holoëdrischen Formen des regulären Systems hervorgehen:

aus mOn vier Tetartoëder, tetraëdrische Pentagondodekaëder,
aus ∞On zwei Pentagondodekaëder,
aus $m\dot{O}m$ zwei Trigondodekaëder,
aus mO zwei Deltoïddodekaëder,
aus O zwei Tetraëder,

während $\infty O\infty$ und ∞O ihre Gestalt nicht verändern. Er schloss daraus, dass die beobachteten Salze tetartoëdrisch krystallisirten, wofür auch die Circularpolarisation sprach. 1856†) fügte er dieser Notiz die Formeln für die analytische Berechnung hinzu. Uebrigens geht er nicht so weit wie

*) Poggendorff's Annalen 1854, **91**, 482.
) Ebendaselbst **95, 472.
***) Ebendaselbst **94**, 412.
†) C. Naumann, Elem. d. theoret. Krystallographie, Leipzig 1856.

Mohs auf die Unterscheidung der tetartoëdrischen Formen ein, sondern charakterisirt sie nur als zwei rechte und zwei linke Formen, ohne für sie eine specielle Bezeichnung vorzuschlagen.

Neben diesen Arbeiten wurden um dieselbe Zeit einige Beobachtungen über die Nitrate der Bleigruppe veröffentlicht. Marbach theilt bereits in der zweiten seiner Arbeiten*) mit, dass er am salpetersauren Baryt, Strontian und Bleioxyd Circularpolarisation nachzuweisen gesucht habe. Resultate hat er aber wegen der geringen Durchsichtigkeit des Materials nicht erhalten. Nur für das Strontiansalz glaubt er, Circularpolarisation bemerkt zu haben.

Fast um dieselbe Zeit veröffentlichte Herr Scacchi**) Beobachtungen über Hemiëdrien und darunter auch über diejenigen des Barytsalpeters. An letzterem wies er nach, dass Formen pentagonaler und tetraëdrischer Hemiëdrie neben einander vorkommen und dass dieselben eine constante Lage gegen einander haben. »Bezeichnet man nämlich das vorherrschende Tetraëder mit n, so liegt, wenn eine Würfelfläche gerade auf den Beschauer zugekehrt und eine Tetraëderfläche rechts, die andere links ist, von den Pyritoëderflächen *ee* die eine links oben, die andere rechts unten.« Ausserdem constatirte Scacchi das Vorkommen von tetraëdrischen Pentagondodekaëdern, die früher noch nicht beobachtet waren, und unter denen $4O2$ (124) am häufigsten gewesen sei. Der citirten Uebersetzung in Poggend. Ann. ist auch die Abbildung einer Combination von $+\frac{O}{2}(111)$, $-\frac{O}{2}(1\bar{1}\bar{1})$, $\left[\frac{\infty O2}{2}\right](102)$, $\frac{4O2}{4}(124)$ und $\infty O\infty(100)$ beigegeben, welche auf Taf. IV in Fig. 2 copirt ist. Diese Mittheilung wird vom Verf. als eine vorläufige bezeichnet, doch ist meines Wissens bisher eine ausführlichere Bearbeitung dieses Themas nicht erschienen.

Trotz der Wichtigkeit der in der Scacchi'schen Arbeit niedergelegten Beobachtungen blieb dieselbe in Deutschland fast unbeachtet. Die Nitrate der Bleigruppe wurden in den Lehrbüchern als pentagonalhemiëdrisch aufgezählt. In Quenstedt's Mineralogie***) wird das Vorkommen von Pyritoëdern und Tetraëdern angeführt, aber der Schluss, dass dieses Salz dann auch wie das chlorsaure Natron tetartoëdrisch sein müsse, wird nicht gezogen, und das tetraëdrische Pentagondodekaëder wird nicht erwähnt.

Erst im Jahre 1877†) erwarb sich Herr Baumhauer das Verdienst, auf die Scacchi'sche Arbeit einzugehen und die dort angefangenen Untersuchungen zu erweitern. Durch einige eigene Versuche findet er das Vor-

*) l. c. pag. 417.

) Nuovo Cimento, I, 169, 1855. Poggend. Ann. 1860, **109, 365.

***) Quenstedt, Lehrbuch der Mineralogie, pag. 519.

†) Diese Zeitschr. **1**, 51.

kommen von Tetraëdern und eines Pentagondodekaëders und die gegenseitige Lage derselben, wie Scacchi sie angiebt, bestätigt, und er zieht daraus den Schluss, dass der Barytsalpeter tetartoëdrisch krystallisire. Auch sucht er die Tetartoëdrie durch die Lage der Aetzfiguren und Unebenheiten zu erweisen, die sich nur durch die Existenz eines Tetartoëders erklären lassen, und zwar eines linken positiven. Derselben Art ist nach ihm auch das Pyritoëder. Aber auch er erwähnt nicht, dass Scacchi ein Tetartoëder, und zwar eines von negativer Stellung (ein rechtes), beobachtet hat. Er erwähnt auch das Vorkommen von regelmässigen Verwachsungen, für die er aber den Namen: »Zwillinge« nicht gelten lassen will, weil das eine Individuum nicht als das Spiegelbild des anderen aufgefasst werden kann (schon Scacchi giebt l. c. an, dass Zwillinge nach den Flächen beider Tetraëder häufig seien). Gegen das Ende der Arbeit geht er auf das optische Verhalten der tetartoëdrischen Krystalle ein und sagt: »Bekanntlich wird angenommen, dass Substanzen, die in einer enantiomorphen Hemiëdrie oder Tetartoëdrie krystallisiren, die Polarisationsebene des Lichtes drehen, wenn sie überhaupt der Circularpolarisation fähig sind, d. h. wenn sie zu den isotropen oder den einaxigen gehören. Nun wäre es immerhin möglich, dass sehr dicke Krystalle unseres Salzes bei erneuerter Prüfung eine wenn auch nur schwache Circularpolarisation erkennen liessen. Andernfalls kann jener Satz in seiner Allgemeinheit nicht aufrecht erhalten werden.«

Ob nun Herr Baumhauer sich durch eigene Untersuchungen von der Eigenschaft des Barytsalpeters überzeugt hat, die Polarisationsebene des Lichtes nicht zu drehen, und von welcher Beschaffenheit das untersuchte Material gewesen, ist aus der citirten Stelle nicht zu ersehen. Ich habe es desshalb nicht für überflüssig erachtet, bei der Darstellung der Nitrate auf Material Rücksicht zu nehmen, welches sich für optische Untersuchungen eignete.

In Betreff des salpetersauren Strontiums und Bleis glaubt Baumhauer, dass man sie mit Recht auch als tetartoëdrisch betrachten dürfe, wenn gleich Scacchi nur pyritoëdrische Formen, und auch diese nur schwer, erhalten habe.

Endlich beschrieb Herr Lewis (diese Zeitschr. **2**, 64) einen zufällig gebildeten, sehr flächenreichen Krystall von Baryumnitrat. Künstliche Versuche mit demselben Salze gaben ihm eine weit weniger flächenreiche Combination. Er fand an den Krystallen eine anomale Doppelbrechung, konnte aber nicht entscheiden, ob Circularpolarisation vorhanden sei.

Dies der gegenwärtige Stand unserer Kenntniss der in Rede stehenden Salze. Die Ziele, welche ich bei deren weiterer Untersuchung besonders im Auge hatte, waren folgende:

1) Die mit Baryumnitrat verwandten Salze auf ihre Krystallformen zu untersuchen.

2) Die Frage zu lösen, ob die Doppelindividuen beim Barytsalpeter als Zwillinge anzusehen seien.

3) Material für optische Untersuchungen zu gewinnen.

Anmerk. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch Versuche mit den Alaunen angestellt. Dieselben zeigen, wie die Nitrate des Bleis und Strontiums, nach den früheren Untersuchungen neben holoëdrischen Formen nur noch Pentagondodekaëder, und auch diese erst bei nicht mehr rein wässerigen Lösungen. Bei zahlreichen Versuchen mit Alaunen kam ich immer zu dem längst bekannten Resultate, dass das Oktaëder stets holoëdrisch auftritt, während es beim Vorhandensein von Tetartoëdrie sich als Combination zweier Tetraëder erweisen müsste. Doch erschien mir dieser Umstand nicht als strenger Beweis für die Abwesenheit der Tetartoëdrie, da auch an tetartoëdrischen Substanzen häufig scheinbare Oktaëder auftreten. Aus diesem Grunde versuchte ich es, durch künstliche Abrundung neue Flächen zu erhalten, die deutlicher zeigten, dass Tetartoëdrie nicht vorhanden sei, denn Flächen von complicirteren Indices als die Grundform schliessen sich bei Hemiëdrien und Tetartoëdrien fast stets aus. Ich fand denn auch nach längerem Suchen Flächen vom Zeichen $m\,O\,m$ als Abstumpfung der Kanten zwischen Würfel und Oktaëder. Die Messung ergab den Werth $2O2(112)$, eine Form, welche auch von Herrn Klocke angegeben wird (siehe diese Zeitschr. **2**, 295). Wäre bei Alaunen Tetartoëdrie vorhanden, so müssten die Flächen dieses Zeichens tetraëdrisch-hemiëdrisch entwickelt erscheinen. Zuerst erhielt ich dieselben nur vereinzelt oder zu dreien auf einer Oktaëderfläche, wenn die Gegenfläche derselben auf dem Boden auflag. Erst als ich, wie Herr Klocke es angiebt, einzelne Krystalle so aufstellte oder aufhängte, dass eine Würfelfläche nach oben gerichtet war, konnte ich die Vertheilung der Flächen von $2O2$ erkennen. Dieselben traten nicht nur an zwei gegenüberliegenden Combinationskanten des Oktaëders und Würfels auf, sondern rings um die Fläche von $\infty O\infty(001)$. Fig. 3, Taf. IV stellt ein Exemplar dieser Art in zweifacher Grösse dar. An den vier oberen Oktaëderflächen (o) treten zwölf Flächen von $i = 2O2(112)$ auf, so dass die vier Flächen, welche um die obere Würfelfläche (h) liegen, sehr stark entwickelt sind im Vergleich mit den acht Flächen, welche an den mittleren Oktaëderecken liegen. An den unteren vier Flächen von O treten keine Ikositetraëderflächen auf. Auch bei Anwendung salzsaurer Lösungen habe ich diese Flächen erhalten, und ein Exemplar von Chromalaun zeigte sogar alle bisher beobachteten Formen vereinigt. Um eine Fläche von $\infty O\infty(001)$ trat neben $O(111)$, $\infty O(011)$, $\frac{\infty O2}{2}(012)$ noch $2O2(112)$ auf, und zwar wiederum in unzweifelhaft holoëdrischer Entwicklung.

Beschreibung der Krystallformen.

Bleisalpeter.

Scacchi giebt an, dass er für dieses Salz nur pyritoëdrische Hemiëdrie und auch diese erst auf Zusatz von salpetersaurem Natron erhalten habe. Ich habe theils mit Lösungen des gereinigten, theils mit denen des

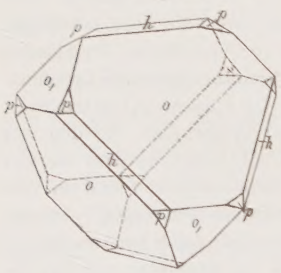
käuflichen Salzes gearbeitet und bin dabei zu den folgenden Resultaten gekommen.

Wenn die Verdunstung von concentrirten Lösungen sehr langsam vor sich ging, so bildeten sich klare Combinationen von Würfel und Oktaëder, die zuweilen sehr deutlich das Pyritoëder zeigten, besonders wenn der Würfel stark entwickelt war. Reine Oktaëder von milchweisser porzellanartiger Substanz erhielt ich, wenn die Verdunstung sehr schnell vor sich ging oder die Abscheidung durch Abkühlung erfolgte.

Wurde die Verdunstung etwas langsamer als bei der Bildung von den besagten reinen Oktaëdern, so traten bald Würfel und Pyritoëder auf, ohne dass die Krystalle ganz klar wurden. Sie wurden nur durchscheinend und es liess sich zugleich erkennen, dass das Oktaëder in zwei Tetraëder zerfiel. Vier Flächen blieben nämlich beim Wachsen der Krystalle kleiner und undurchsichtiger, als die vier grösseren und klareren Flächen, während bei ganz klarem oder ganz mattem Material die tetraëdrische Ausbildung des Oktaëders nur selten deutlich hervortrat.

Die Lage der Tetraëder in Bezug auf das Pyritoëder ist eine constante, wie sie der beistehende Holzschnitt Fig. 1 zeigt. Denkt sich der Beobachter in den Mittelpunkt einer der Tetraëderflächen gestellt, so werden bei den grossen Tetraëderflächen (*o*) die Combinationskanten mit dem Würfel (*h*) rechts durch das Pyritoëder *p* abgestutzt, bei den kleinen Tetraëderflächen aber links. Ueberträgt man auf diese Verhältnisse die Marbach'sche Anschauungsweise, so ist die Combination als eine linke aufzufassen. Die Pyritoëderflächen erscheinen in der vorliegenden Combination als gleichschenkelige Dreiecke, und in denselben entsprechen die Mittellinien den Lothen, welche von der Spitze der Pentagondodekaëderflächen auf deren Grundlinie gefällt werden können. Diese Lothe oder Mittellinien nun erscheinen bei den drei an die grossen Tetraëderflächen anstossenden Pyritoëderflächen dem Zeiger der Uhr entgegengesetzt gerichtet. Die Ecke, welche durch das vorwiegende Tetraëder abgestumpft wird, ist also eine linke des Pyritoëders, und solche Combinationen nennt Marbach linke.

Fig. 1.



Je klarer die Grössendifferenz der beiden Tetraëder entwickelt ist, desto mehr tritt meist auch der Unterschied in der Durchsichtigkeit hervor. In Fig. 4, Taf. IV ist eines der Individuen dargestellt, welche diesen Unterschied am ausgeprägtesten zeigten. Der Krystall ist durchsichtig, doch sieht man, dass die kleinen Tetraëderflächen matt sind. Ausserdem erstrecken sich von diesen nach dem Centrum hin vier undurchsichtige Pyra-

miden, welche deutlich zeigen, dass die Mattigkeit nicht eine blosse Oberflächenerscheinung ist, sondern sich ins Innere der Krystalle fortsetzt. Dasselbe giebt sich auch in anderer Weise kund. Legt man einen Krystall mit einer Fläche des matten Tetraëders auf den Boden des Gefässes, so wird beim Weiterwachsen die matte Fläche von einem sechsseitigen Hofe umgeben, der ringsum klar ist (Fig. 6, Taf. IV). Legt man aber einen Krystall auf eine Fläche des klaren Tetraëders auf, so erscheint beim Weiterwachsen des Krystalls diese Fläche zwar auch von einem sechsseitigen Hofe umgeben, aber dieser zerfällt in sechs Felder. Drei derselben entsprechen den anstossenden Würfelflächen und sind wie beim vorigen Falle klar; die anderen drei aber entsprechen den matten Tetraëderflächen und sind auch dem entsprechend undurchsichtig (Fig. 5, Taf. IV).

Die Coexistenz von mattem und klarem Material an demselben Individuum zeigt deutlich, dass beide nicht wesentlich von einander verschieden sind. Auch sonst kommt klares und mattes Material zusammen vor. Schon Herr A. Knop beschreibt klare Krystalle von Bleisalpeter mit einem matten Kerne*).

Von Interesse sind auch die künstlich hergestellten Uebergänge von klaren Cubooktaëdern in matte Oktaëder, die man erhält, wenn man klare Krystalle der ersten Art in sich langsam abkühlende Lösungen bringt. Wenn man das Wachsen nicht bald unterbricht, so bedecken sich die Krystalle ringsum mit einer Kruste von mattem Material, und es tritt die Würfelfläche mehr und mehr zurück, indem sich die Formen oktaëdrisch zuspitzen. Nimmt man aber die Krystalle bald heraus, so glückt es zuweilen, den Punkt zu treffen, wo die Schichten von opakem Material, welche sich auf den Oktaëderflächen abgelagert haben, noch eben durchsichtig sind. Da bei schnellem Wachsen die Krystalle vorzüglich in der Richtung der Hauptaxen sich vergrössern, so scheiden sich auf den Würfelflächen dickere Schichten ab, die schon milchweiss sind, während man noch durch die dünneren Schichten der Oktaëderflächen hindurchsehen kann. So haben die Krystalle auf den Würfelflächen dünne, weisse, vierseitige Platten aufgelagert, an welche sich je zwei kleine dreieckige Zipfel anschliessen, die die Pyritoëderflächen überdecken, welche beim Wachsen zuerst verwischt werden (Fig. 7, Taf. IV).

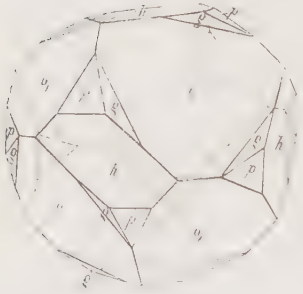
Neben den erwähnten Formen bemerkte ich häufig eine Abrundung der Combinationskanten zwischen Würfel und einem Tetraëder, doch waren die so angedeuteten Flächen nicht messbar. Durch künstliche Abrundung mit verdünnter Lösung und darauffolgendes Wachsenlassen gelang es mir, messbare Flächen zu erhalten, welche die Indices (338 ergaben. Hierbei zeigte sich nun auch deutlich, dass die Form nur an den Combinations-

*) Pharmaceutisches Centralblatt 1853, pag. 17.

kanten von Würfel und dem vorwiegenden Tetraëder auftrat, d. h. an den Kanten $h : o$ s. Fig. 1, S. 6, so dass sie also eine tetraëdrische Form ist, nämlich $\frac{\frac{8}{3}O\frac{8}{3}}{2}$, und zwar vom Vorzeichen des besagten Tetraëders. Dieselbe Lage hatten auch die unmessbaren Abrundungen, wenn die Lage überhaupt bestimmt war. Die Gegenform habe ich nie gefunden.

Neben diesen Formen, die einzeln betrachtet nur hemiëdrisch erscheinen und sich erst in ihrer Combination als tetartoëdrische erkennen lassen, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, habe ich auch das tetraëdrische Pentagondodekaëder beobachtet. Diese Form ist auch an und für sich als tetartoëdrische charakterisirt. Zuerst fand ich dieselbe zufällig bei Temperaturschwankungen, dann aber habe ich dieselbe nach künstlicher Abrundung mehrmals wieder erhalten, doch mussten hierzu möglichst klare Krystalle genommen werden, denn nur bei diesen wird die Abrundung eine gleichmässige; andere Krystalle erscheinen nach der Abrundung stets zerfressen. Die Abrundung ist stets bei beiden Tetraëdern verschieden, indem die Flächen des vorwiegenden Tetraeders schon stark abgerundet sind, während die des kleinen noch gut spiegeln. Diese Individuen legte ich dann in Lösungen, die bei ziemlich constanter Temperatur in einem ungeheizten Zimmer langsam verdunsteten. Hierbei trat dann häufig $+\frac{\frac{8}{3}O\frac{8}{3}}{2}$ auf, und zwischen diesen Flächen und dem Pyritoëder lagen einzelne schiefgestellte Flächen. Dieselben waren gewöhnlich stark gestreift und zuweilen noch abgerundet, doch fanden sich auch schmale Flächen, die glatt waren und mehr oder minder gute Reflexe gaben. Dieselben traten stets in der Gestalt schmaler, stumpfwinkliger Dreiecke auf, wie es beistehende Fig. 2 zeigt. Lässt man die 12 Flächen (ϱ), welche zu je dreien an dem vorwiegenden Tetraëder liegen, allein zum Durchschnitt gelangen, so entsteht ein rechtes positives Tetartoëder. Ich habe in folgender Tabelle die Messungen von den 12 glänzendsten Flächen, die ich erhalten, zusammengestellt. Die Flächen waren an neun Individuen vertheilt. Gemessen wurden die Winkel der Combinationskanten der Fläche des Tetartoëders mit dem Würfel und dem Pyritoëder.

Fig. 2.

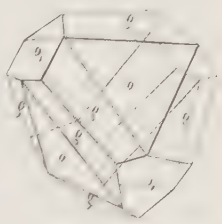


Fläche	Individuum	$\frac{mOn}{4} : \infty O \infty$	$\frac{mOn}{4} : \infty O 2$
1	1	32° 14′	17° 30′
2	2	33 7	—
3	2	33 56	22 58
4	3	35 13	22 48
5	4	36 15	22 59
6	5	36 26	22 37
7	6	37 53	22 40
8	7	38 4	22 30
9	8	38 40	23 27
10	4	38 1	23 45
11	9	38 7	23 59
12	9	38 20	—

Die einzelnen Messungen schwankten um 15—30′, nur bei 10 und 12 ergaben sich keine grösseren Differenzen, als 5 –10′. Diese letzteren Zahlen schliessen sich, soweit es bei der Ungenauigkeit der betreffenden Beobachtungen zu erwarten steht, dem Zeichen $2O\frac{5}{3}$ (5.6.10) an, welches die Winkel 38° 1′ resp. 23° 35′ erfordert. Die übrigen Zahlenwerthe führen nicht auf einfache Ausdrücke, woraus zu schliessen ist, dass es hier eine Reihe von Tetartoëdern giebt, welche durch vicinale Flächen in einander übergehen. Das Vorkommen der einen oder anderen Form scheint oft durch sehr geringe Schwankungen der Wachsthumsgeschwindigkeit bedingt zu sein, so dass selbst an demselben Krystalle Flächen von verschiedenen Indices sich ausbilden können, wie Nr. 5 und 10 zeigen.

Bei den eben beschriebenen Krystallisationen traten die Tetartoëderflächen stets nur vereinzelt auf. Nur einmal habe ich bei meinen Krystallisationen eine Reihe von Individuen mit allseitig ausgebildetem Tetartoëder erhalten. Diese Exemplare hatten sich in einer Lösung gebildet, welche während des Winters in einem ungeheizten Saale stand. Der Habitus dieser in beistehender Fig. 3 dargestellten Krystalle war tetraëdrisch. Der Würfel sowie das Pyritoëder waren meist auch, aber nur sehr untergeordnet entwickelt, wenn die Tetraëder stark ausgebildet waren. An den Flächen des positiven Tetraëders trat das tetraëdrische Pentagondodekaëder in Gestalt von länglichen unsymmetrischen Vierecken auf. Häufig waren diese Flächen auch noch breiter, als in der Figur dargestellt, und kamen unter sich zum Durchschnitt, so dass sie die Form unsymmetrischer Sechsecke annahmen. Die Flächen waren glänzend, aber man konnte meist erkennen, dass

Fig. 3.



dieselben nicht einer einzigen Ebene angehörten, so dass die Flächen meist kleine Faltungen wahrnehmen liessen. Die Winkelmessungen bestätigten dies leider, denn die erhaltenen Reflexe waren zwar lichtstark, aber sie dehnten sich meist zu einem Scheine aus, dessen Grenzen 3—5 Grade von einander entfernt waren. So waren denn auch keine guten Messungen möglich, und die Fehlergrenzen zu gross, um für diese Flächen einen Versuch zu machen, dieselben zu berechnen und zu vergleichen. Die Winkelwerthe, welche ich gefunden habe, liegen zwischen den Grenzen 38° 34′ und 32° 50′ für den Combinationswinkel mit $\infty O \infty$ 001, und zwischen 20° 45′ und 22° 0′ für den Combinationswinkel von Tetartoëder und Pyritoëder. Diese Messungen zeigen wenigstens, dass die Flächen eine ähnliche Lage haben, wie die Seite 9 angegebenen.

In dieselbe Lösung, in der sich die beschriebenen Individuen ausgebildet hatten, habe ich auch mehrere klare Cubooktaëder von Bleisalpeter gelegt und weiter wachsen lassen. An diesen trat auch nach etwa einer Woche deutlich das Tetartoëder auf, in der Ausbildung, wie es in Fig. 8. Taf. IV dargestellt ist.

Diese Bildung war durch Temperatur wesentlich mit bedingt, denn als letztere sich in dem Zimmer auf mehr als etwa 8° hob, traten nur noch Oktaëder mit untergeordnetem Würfel auf, nachdem allmälig die Grösse der Tetartoëder und die tetraëdrische Differenzirung der Flächen o geringer geworden war.

Auch mit Lösungen, zu denen verschiedene Salze gesetzt waren, habe ich Krystallisationsversuche gemacht, ohne aber bis auf einzelne Fälle besondere Resultate zu erhalten. Merkwürdiger Weise bewirkte der Zusatz von Harn, der einen gewissen Ruf hat, die Bildung von complicirten Formen zu begünstigen, dass sich auch bei langsamerer Ausscheidung nur reine Oktaëder zeigten, und dass die Individuen beim Wachsen in ein Aggregat von kleinen Krystallen zerfuhren, sobald sie die Grösse von wenigen Millimetern überschritten.

Von den angewandten Zusätzen bewirkte nur derjenige von Zinknitrat die Ausbildung besonderer Flächen. Es zeigten die Krystalle bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und langsamer Verdunstung Formen, welche ähnlich den in Fig. 3 abgebildeten waren. Für die Winkel gilt durchaus das was ich Seite 9 gesagt habe. Der Würfel nebst dem Pyritoëder war meist sehr untergeordnet, besonders wenn die Bildung sehr langsam vor sich ging. Bei etwas beschleunigtem Wachsen traten dagegen Formen auf, welche durchaus dem in Fig. 2 dargestellten Individuum gleichen. Waren die Tetartoëder noch weniger entwickelt, so liess sich nur noch eine Reihe von schiefen Streifen wahrnehmen, welche ganz die Lage haben, wie die Kanten von $\frac{mOn}{4} + \frac{O}{2} (= \varrho : o)$ in Fig. 2. Die Lage der Streifen war eine

schwankende, ihre Richtung wich von derjenigen der Kante $\frac{O}{2} : \infty O \infty$ um 10^0 bis 20^0 ab. Je nach der Schnelligkeit der Krystallbildung können in derselben Lösung alle Uebergänge stattfinden zwischen gestreiften Partien der Tetraëderflächen bis zu einheitlichen Tetartoëderflächen.

Sehr gute Resultate ergaben dagegen die Diffusionsversuche von wässerigen concentrirten Lösungen gegen Alkohol und besonders gegen Salpetersäure. In beiden Flüssigkeiten ist der Bleisalpeter schwerer löslich als in Wasser, und es scheiden sich daher bald Krystalle aus von der Form sehr regelmässiger Cubooktaëder. Diese Krystalle sind glatt und durchsichtig, selbst wenn das Wachsthum ziemlich schnell vor sich geht. Dieselben sind von einer Durchsichtigkeit, wie ich sie bei Verdunstungsversuchen nie erhalten konnte, und es liessen sich auf diese Weise in einigen Tagen klare Individuen ziehen, die bei Verdunstungsversuchen ebenso viele Wochen zu ihrer Bildung bedurft hätten.

Alle bisher beschriebenen Formen zeigten eine constante Lage des Pyritoëders zu den beiden Tetraëdern, nämlich die aus Fig. 1 und 2 ersichtliche. Anders verhielten sich nur die Krystalle eines einzigen Versuches. Dieselben hatten sich während der Sommerferien abgeschieden, während welcher die Lösung zwei Monate hindurch in einem geschlossenen Schranke gestanden hatte. Der Schrank stand kühl und gegen starke Temperaturschwankungen geschützt. Die Krystalle waren theils würfelförmig, theils noch ausgeprägter tetraëdrisch als die Formen, die ich sonst erhalten habe. Ein Krystall der ersteren Ausbildung ist in beistehendem Holzschnitt Fig. 4 dargestellt; der Habitus desselben ist sehr ähnlich demjenigen der Krystalle des chlorsauren Natrons*), und zwar entspricht er den linksdrehenden Krystallen des letzteren Salzes. Ein tetraëdrisches Individuum stellt Fig. 5 dar, aus welcher unmittelbar ersichtlich ist, dass das vorherrschende Tetraëder gegen das Pentagondodekaëder die umgekehrte Lage hat, als bei den früher beschriebenen und in Fig. 1, S. 6 abgebildeten Krystallen. Dasselbe findet auch bei den würfelförmigen Individuen (Fig. 4) statt.

Fig. 4.

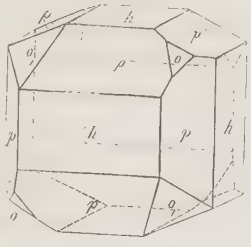
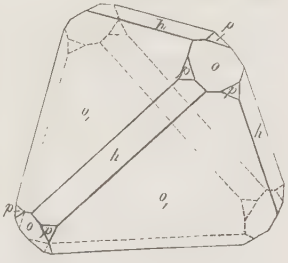


Fig. 5.



Für diese Abweichung sind zweierlei Auffassungen möglich. Entweder

*) P. Groth, Physikalische Krystallographie pag. 435.

ist das sonst vorwiegende Tetraëder weniger als seine Gegenform entwickelt, oder es tritt an diesen Krystallen das andere Pyritoëder auf. Um dieses zu entscheiden, habe ich eine Reihe von Krystallen abgerundet und wieder wachsen lassen. Eins der Exemplare zeigte darauf sehr deutlich das Trigondodekaëder, aber es trat nicht als Abstumpfung der Combinationskanten des Würfels und vorwiegenden Tetraëders, sondern an einer kleineren Tetraëderfläche auf. Es ist demnach der Schluss berechtigt, dass das hier vorwiegende Tetraëder dem sonst minder entwickelten gleich zu stellen ist. Es können also die Tetraëder verschieden ausgebildet sein, wofür auch der Umstand spricht, dass sich bei demselben Versuche würfelförmiges Material befand, ohne hervorragende tetraëdrische Entwicklung, denn man kann diese gewissermassen als die Uebergangsformen ansehen. Es reihen sich also diese Krystalle durchaus den früher beschriebenen Formen an, wenn nur das positive Tetraëder als dasjenige bezeichnet wird, an dem die Trigondodekaëder und Tetartoëder auftreten.

Barytsalpeter.

Der Barytsalpeter zeigt bei sehr schneller Bildung dieselben Eigenschaften, wie wir sie am Bleisalze gefunden haben. Er bildet dann nur Oktaëder aus und ist eben so weiss und undurchsichtig wie das Bleisalz. Wenn das Wachsthum etwas langsamer vor sich geht, so tritt zuweilen der Würfel untergeordnet auf, zuweilen aber auch herrscht er vor, und zwar habe ich im Sommer meist Krystalle der zweiten Art, im Herbste dagegen von der ersten erhalten. Scacchi giebt für wässerige Lösungen keine weiteren Flächen an und scheint sich besonders der Versuche mit Zusatz verschiedener Salze angenommen zu haben. Ich habe auch bei dem vorliegenden Salze meist wässerige Lösungen des käuflichen Salzes angewandt und noch eine Reihe von anderen Flächen gefunden.

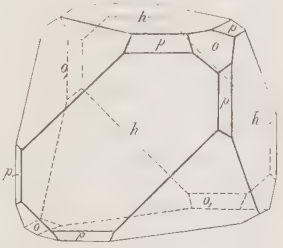
Es resultirten hierbei jedoch zwei Modificationen, je nach dem Material, welches ich in Arbeit hatte. Zuerst habe ich im Herbste 1878 einige Pfund Salz zu Krystallisationen verwendet. Eine zweite Reihe von Lösungen habe ich 1879 von einem Kilo Barytnitrat angesetzt, welches in derselben Handlung gekauft war. Ob beide Modificationen von der Handlung aus verschiedenen Bezugsquellen entnommen waren, habe ich nicht in Erfahrung bringen können. Ich muss beide Modificationen gesondert beschreiben.

1) Krystallisationen vom Herbst 1878. Ausser dem Oktaëder und Würfel habe ich an zwei Krystallisationen noch einige hemiëdrische und tetartoëdrische Flächen beobachtet. Der Habitus des betreffenden Materials war theils ein tetraëdrischer, theils ein würfelförmiger. Der Grösse nach sind beide Tetraëder sehr verschieden, aber eine Differenz in der Durchsichtigkeit derselben habe ich nicht gefunden. Scacchi giebt an: »Von den zwei Tetraëdern n und n' des Oktaëders zeigt n grössere und glänzen-

dere, n' kleinere und rauhe Flächen.« Baumhauer erwähnt, dass er dies nicht habe beobachten können; auch ich habe es an gut ausgebildeten Exemplaren nur bei Zusatz von anderen Salzen gefunden. Dagegen tritt dieser Unterschied deutlich hervor, wenn die Lösungen bei wachsender Temperatur nicht ganz concentrirt sind. Beim Bleisalze habe ich Aehnliches bei der künstlichen Abrundung beschrieben (pag. 8), dort war es aber das vorwiegende Tetraëder, und es zeigte sich, dass diese Abrundung zusammenhing mit der Bildung der untergeordneten Flächen vom Zeichen $\frac{mOm}{2}$ und $\frac{mOn}{4}$, die nur an dem abgerundeten Tetraëder auftraten, während an dem glänzenden Tetraëder keine derartigen Formen sich bildeten. Auch beim Barytsalze verhält sich die Sache ähnlich, und wir werden im Verlaufe der Arbeit sehen, dass die Formen erwähnter Art häufig am kleinen Tetraëder, fast nie am grossen auftreten.

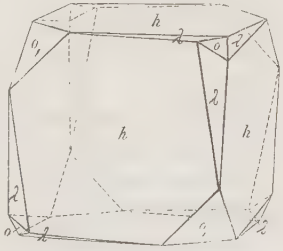
Die Tetraëder haben in Bezug auf das Pyritoëder die Lage, welche in Fig. 6 dargestellt ist, und welche auch Scacchi und Baumhauer angeben. Vergleicht man diese Lage mit der gewöhnlichen des Bleisalzes, so findet man, dass sie die umgekehrte ist und ganz den Krystallen entspricht, die in Fig. 5, S. 11 dargestellt sind. Fig. 6 und 5 unterscheiden sich nur dadurch, dass bei ersterer der Würfel vorwaltet. Dadurch geht die Pyritoëderfläche, welche in Fig. 5 als ein kleines Dreieck erscheint, in ein Paralleltrapez über.

Fig. 6.



Weit complicirter war die Gestalt der würfelförmigen Exemplare. Die Oktaëderflächen traten zuweilen gar nicht mehr, meist aber schwach entwickelt auf, doch war bei aufmerksamer Betrachtung fast immer die tetraëdrische Entwicklung zu erkennen, wie auch Baumhauer erwähnt. Das Pyritoëder habe ich zwar nie bei diesen Krystallen gefunden, doch lässt sich aus der Vertheilung der Tetraëderflächen leicht die Lage desselben ableiten. Ein Vergleich von Figur 6 mit dem Citate von Scacchi (S. 3) lehrt, dass das Pyritoëder die obere und untere Kante des Würfels an der vorderen Würfelfläche abstumpfen würde. Ich fand auf diesen Kanten nie Flächen; dagegen zeigten sich, wie Fig. 7 darstellt, auf zwei gegenüberliegenden Kanten tetraëdrische Pentagondodekaëder bei einigen Individuen und bei den meisten Zwillingen. Die Flächen spiegelten zwar theilweise erträglich, aber die Lage dieser Flächen war noch weit variabler als beim

Fig. 7.



Bleisalze. Sie schwankten zwischen den Grenzen $202\,112$, $303\,113$, $\infty O2\,102$ und $\infty O3\,103$. Die Grösse der Flächen ist sehr verschieden, und zuweilen treten sie vereinzelt so entwickelt auf, dass die Würfelfläche ganz verschwindet. Zuweilen trifft man auch, dass die beiden Tetartoëderflächen, welche an einer Würfelfläche liegen, mit letzterer nicht parallele Combinationskanten haben. Dies lässt erkennen, dass die beiden Tetartoëderflächen nicht von denselben Parameterverhältnissen sind, und es verhält sich hiermit ähnlich wie mit den beiden Flächen 5 und 10 in der Tabelle für die Messungen der Tetartoëderflächen beim Bleisalpeter.

Von besonderem Interesse sind die Uebergänge von diesen Flächen allgemeinster Lage zu den Grenzformen $m = \infty$ und $m = n$. Diese Grenzformen traten häufiger auf als die Flächen mittlerer Lage und erschienen als genau oder doch nahezu parallelkantige Abstumpfungen der Würfelkanten oder der Combinationskanten von $\infty O \infty$ 001 und dem kleineren Tetraëder. Die Messungen geben in diesen Fällen auch bessere Resultate und führen zu Flächen vom Zeichen $\left[\frac{\infty O 3}{2}\right] \varkappa 013$, $\left[\frac{\infty O 2}{2}\right] \varkappa 012$, respective $+\frac{303}{2} \varkappa(113)$. Für die erste Form differirt der Winkelwerth für die Combinationskante mit $\infty O \infty$ allerdings um anderthalb Grad, für die beiden anderen Formen aber kommen Winkelwerthe vor, wo die Abweichung von der Grösse des berechneten Kantenwinkels nur wenige Minuten beträgt. Ausserdem findet sich die Form $+\frac{\frac{8}{3}O\frac{8}{3}}{2} \varkappa 338$, ebenfalls am kleinen Tetraëder gelegen, aber nur bei Zwillingen. Neben diesen Trigondodekaëdern habe ich noch eines beobachtet, welches zum grossen Tetraëder gehört und das Zeichen $-\frac{505}{2} \varkappa(1\bar{1}5)$ hat.

Vergleichen wir die Tetartoëder des Bleisalpeters und des Barytsalpeters, so treten zwei Unterschiede hervor. Wenn dasjenige des ersteren allein zu Ausbildung käme, würde ein rechtes Tetartoëder entstehen, beim Barytsalze würde dagegen ein linkes resultiren. Beim Bleisalpeter ist das gewöhnlich auftretende Pyritoëder eine Grenzform des Tetartoëders, deswegen liegen auch beide Formen stets benachbart. Beim Barytsalpeter dagegen giebt das Tetartoëder als Grenzform ein Pyritoëder, welches die Gegenform zu dem gewöhnlich ausgebildeten ist, deswegen auch die Flächen des Tetartoëders und Pyritoëders nie an einander liegen. Diese Verhältnisse treten am deutlichsten hervor, wenn man die Figuren 2, S. 8 und 8, S. 45 vergleicht.

Auch eine Reihe von Krystallisationen mit Zusatz von verschiedenen Substanzen habe ich unternommen und habe dabei wesentlich andere For-

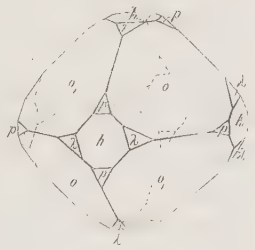
men erhalten. Niemals resultirte würfelförmiges Material, sondern oktaëdrisches, cubooktaëdrisches und tetraëdrisches.

Rein oktaëdrische Formen befanden sich in einer mit Alkohol versetzten Lösung, welche ich in einem mit Pergamentpapier verbundenen Gefässe verdunsten liess. Dieses Papier lässt bekanntlich Alkohol langsamer als Wasser diffundiren, und so wurde die Lösung mit der Zeit stärker alkoholisch. Da nun aber der Barytsalpeter in Alkohol weniger als in Wasser löslich ist, so schied sich derselbe aus, wenn die Lösung wasserärmer wurde. Die Krystalle bildeten sich sehr langsam und waren nur klein, doch gut durchsichtig, und zeigten keine Flächen ausser dem Oktaëder.

Cubooktaëdrische Formen ergaben die Lösungen mit salpetersaurem Eisenoxyd und Natronsalpeter. Bei beiden Krystallisationen lässt sich die tetraëdrische Entwicklung des Oktaëders nur an einigen Individuen erkennen, und der Würfel ist so weit ausgebildet, dass die Oktaëderkanten nicht mehr vorhanden oder doch sehr kurz sind. Bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd trat häufig deutlich das Trigondodekaëder $\frac{\frac{8}{3}O\frac{8}{3}}{2}$ $x(338)$ auf, welches dem kleineren Tetraëder angehörte; vereinzelt fanden sich Flächen von Pyritoëder $\left[\frac{\infty O 2}{2}\right]$ $\pi(012)$ und von linken Tetartoëdern in der Stellung der Fig. 8, doch waren letztere nicht mit einiger Genauigkeit zu messen.

Weit besser zeigten sich diese beiden Flächenarten entwickelt bei Zusatz von Natronsalpeter. Die Krystalle nähern sich sehr der Form, welche Scacchi abbildet*), nur sind die Tetraëder häufig etwas mehr im Gleichgewicht, und das Tetartoëder war ein linkes, während Scacchi ein rechtes angiebt, wenigstens nach seiner Figur. Im Texte selbst spricht er sich nicht darüber aus. Die Individuen, von denen eines in Fig. 8 dargestellt ist, waren nur klein, doch waren die Flächen des Tetartoëders zuweilen glatt genug, um gemessen zu werden. Ich habe die Winkel vom Tetartoëder zum Würfel und kleineren Tetraëder gemessen, und die Winkelgrössen waren bei verschiedenen Krystallen nicht sehr schwankend.

Fig. 8.

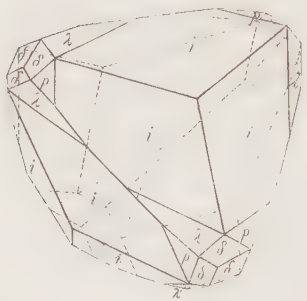


Die Combinationskante mit dem Tetraëder mass stets circa 28° 10′ und stimmt demnach genau genug überein mit dem Winkel 28° 18′, den die von Scacchi angegebene Fläche von dem Zeichen $4O2(124)$ mit der Tetraëderfläche bilden würde. Für diese Fläche müsste der Winkel der Combinationskanten mit dem Würfel 29° 12′ sein, während die Werthe, welche ich ge-

*) Poggendorff's Annalen, **109**, Taf. III, Fig. 5.

messen habe, zwischen 31° und 32° schwankten. Der Werth, den Scacchi angiebt, ist die theoretische Winkelgrösse, es lässt sich aber aus den Angaben des Autors nicht ersehen, ob dieser Werth wirklich beobachtet wurde, oder ob er nur annähernd erreicht wurde. Die Lage der Tetartoëderflächen ist in so weit die von Scacchi angegebene, als dieser sagt: »Auch tetartoëdrische Formen, wie ich sie in der Natur nicht kenne. Am häufigsten $p\frac{1}{4}(a : 2a : 4a)$, dessen Lage in Bezug auf das Tetraëder constant, aber die umgekehrte der Pyritoëderflächen ist.« Doch ist, wie bereits gesagt wurde, das von Scacchi gezeichnete Tetartoëder ein rechtes.

Fig. 9.



Vorwiegend tetraëdrisches Material erhielt ich auf Zusatz von Kalisalpeter, Zucker und in einer Lösung, die mit allen angewandten Verunreinigungen versetzt war. Letztere lieferte die interessantesten Formen, von denen beistehende Fig. 9 eine darstellt. Am stärksten war das Trigondodekaëder $+\frac{2O2}{2}\,\varkappa(112)$ entwickelt, welches zuweilen fast isolirt auftrat, zuweilen mit den beiden Tetraëdern combinirt war. Von den letzteren zeichnete sich dasjenige, welches nicht von dem Zeichen des Trigondodekaëders war, durch den grösseren Glanz aus. Vereinzelt traten auch die Flächen des Pyritoëders und Tetartoëders auf, und für letztere gilt dasjenige, was ich von den Tetartoëdern bei Krystallisation mit Zusatz von Natronsalpeter gesagt habe. Vergleichen wir den in Fig. 9 abgebildeten Krystall dieser Art mit den früher beschriebenen Formen, so lehrt das Vorkommen der Flächen von complicirten Parameterverhältnissen, dass sich diese Form zu der gewöhnlichen des Barytsalpeters verhält, wie die beiden Formen des Bleisalpeters, welche in Fig. 1 und 3 abgebildet sind. Es gehört also dieses Trigondodekaëder mit in die Reihe der positiven, welche sich bei den früher beobachteten Formen zeigte. Alle bisher beobachteten Krystallisationen von Barytsalpeter haben also ein Tetraëder, an dem die Trigondodekaëder und Tetartoëder liegen, und die Stellung des Pyritoëders und dieses Tetraëders ist eine constante und zwar die gleiche wie beim Bleisalze. An einem Individuum der besprochenen Krystallisation zeigte sich die Fläche des negativen Tetraëders durch drei Flächen eines Deltoiddodekaëders δ ersetzt in der Weise, wie es Fig. 9 zeigt. Die Messung ergab für die Form das Zeichen $-\frac{2O}{2}\,\varkappa(1\bar{2}2)$.

Die Krystalle aus der Zuckerlösung hatten die Form des Strontiansalpeters, welche in Fig. 9, Taf. IV abgebildet ist. In der mit Kalisalpeter

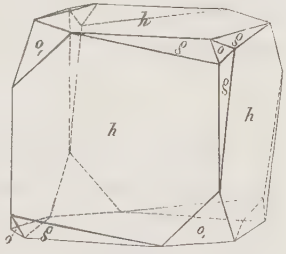
versetzten Lösung bildeten sich nur kleine Tetraëder ohne irgend welche andere Flächen, so dass das Vorzeichen jenes nicht bestimmt werden konnte.

2) Krystallisationen vom Frühjahr 1879: In Bezug auf die Ausbildung scheinbar holoëdrischer Individuen verhielt sich diese zweite Modification ganz wie die soeben beschriebene. Sowie aber andere Gestalten auftraten, zeigte sich eine bestimmte Differenz.

Die Lage des Pyritoëders zum vorwiegenden Tetraëder ist diejenige, welche für Bleisalz als gewöhnliche beschrieben wurde, so dass die für Bleinitrat gegebene Fig. 1, S. 6 für diese Barytsalpetermodification durchaus Geltung hat. Dass das vorwiegende Tetraëder wie beim Bleisalze das positive ist, zeigt sich, wenn tetartoëdrische Formen auftreten. Diese Formen erhielt ich nicht bei Versuchen mit reinen Lösungen, dagegen entstanden bei Zusatz von Chromnitrat in verschiedenen Versuchen Tetartoëder und zwar von der Ausbildung und der Lage, wie ich sie beim Bleisalze gefunden habe bei Zusatz von Zinknitrat. Besonders stark trat das Tetartoëder in einer der Lösungen auf, und zwar in Formen, welche wesentlich übereinstimmen mit dem Habitus, der für das Bleisalz Fig. 3 abgebildet ist. Daneben erschien nur sehr untergeordnet das Pyritoëder und der Würfel. Auch an den Kanten von $\infty O \infty$: $-\frac{O}{2}$ traten Abstumpfungen auf, welche Formen vom Zeichen $-\frac{mOm}{2}$ angehören, dieselben waren aber abgerundet, so dass eine Messung nicht möglich war. Nur durch diese Andeutungen von Flächen unterscheiden sich diese Krystallisationen von den ähnlichen des Bleisalzes.

Von anderem Habitus waren die würfelförmigen Individuen, welche sich bei einigen der Versuche gebildet hatten. An denselben traten Tetartoëderflächen als nahezu parallelseitige Abstumpfungen der Würfelkanten auf, ähnlich wie es S. 13 beschrieben wurde. Nebenbei war auch zuweilen das Pyritoëder ausgebildet und es liess sich dadurch die Unterscheidung der Tetraëder durchführen. Die Streifen verbreiterten sich gegen das positive Tetraëder hin. Die beiden Tetraëder waren ziemlich gleichgewichtig, nur an einzelnen Individuen zeigte sich deutlich, dass das negative Tetraëder vorwiegend war, so dass diese Krystalle sich so wie die Fig. 4 und 5 S. 11 abgebildeten Bleisalzindividuen verhielten. In beistehender Fig. 10 ist ein Exemplar von Barytnitrat mit Tetartoëdern dargestellt. Die Flächen, welche ringsum gezeichnet wurden, fanden sich

Fig. 10.



in Wirklichkeit nur einzeln entwickelt. Ein Vergleich von Fig. 7 und 10 lässt erkennen, dass die Tetartoëder, welche in beiden Fällen auftraten, beide positive sind, aber das eine ein rechtes, das andere ein linkes, deshalb ergiebt in Fig. 10 das Tetartoëder als Grenzform das gewöhnliche Pyritoëder, in Fig. 7 die Gegenform desselben.

Strontiansalpeter.

Der Strontiansalpeter zeigt ganz wie die beiden besprochenen Salze bei schneller Abkühlung matte Formen, doch treten hier auch schon bei nicht sehr langsamer Bildung klare Krystalle auf. Scacchi giebt an, dass er auf Zusatz von Eisenchlorid das Pentagondodekaëder erhalten habe. Ich habe meist mit wasserigen Lösungen eines käuflichen Strontiansalpeters gearbeitet, der viel Kalksalpeter enthielt. Reine Oktaëder traten nur bei sehr schnellem Wachsthum auf, sonst waren die Krystalle schön ausgebildete Cubooktaëder. Das Pyritoëder $\left[\frac{\infty O 2}{2}\right]\pi(012)$ zeigte sich mehrmals an Zwillingen, doch nur mit vereinzelten Flächen. Bei einem Versuche erhielt ich tetraëdrisches Material, so dass die Differenz der Tetraëder derjenigen in Fig. 2 gleichkam. Leider traten Pyritoëder und Tetraëder nicht an demselben Individuum auf, so dass die gegenseitige Lage derselben nicht constatirt werden konnte.

Die Resultate mit Zusatz von verschiedenen Salzen waren hiervon nicht verschieden, nur auf Zusatz von Chlorcalcium erhielt ich vorwiegend oktaedrisches Material mit ringsum ausgebildeten Pyritoëderflächen. Die meisten Individuen liessen jedoch erkennen, dass die beiden Tetraëder nicht gleich gross waren. Fig. 9, Taf. IV stellt ein Individuum dar. Diese Formen zeichnen sich vor den sonst erhaltenen Krystallen derselben Substanz dadurch aus, dass die Würfelflächen entweder ganz fehlten oder doch sehr untergeordnet auftraten, während sonst bei langsamem Wachsthum der Würfel stark entwickelt war. Ein Vergleich mit Fig. 1, S. 6 lehrt, dass die Lage des Pyritoeders zum vorwiegenden Tetraëder derjenigen entspricht, welche beim Bleisalze gewöhnlich auftritt.

Ueberblicken wir vergleichend die Krystallformen der drei Salze, so treten die Analogien leicht ins Auge. Alle zeigen, allerdings nur unter besonderen Verhältnissen, pentagonale und tetraëdrische Formen. Wie die Arbeiten von Herrn Sadebeck über Blende*) zeigen, sind zwar die physikalischen Differenzen, so wie die Grösse der Tetraëderflächen meist maassgebend für die Unterscheidung derselben, aber zuweilen führen diese

*) Z. d. deutschen geologischen Gesellschaft **21**, 620.

Merkmale zu Fehlschlüssen, während die Anordnung der Flächen von höheren Indices als 1 in allen Fällen die Tetraëder scharf charakterisirt. Wenden wir diese Regel auch auf unsere Salze an, so zeigen die Nitrate des Bleis und Barytes ein Tetraëder, an dem die Tetartoëder und ihre Grenzformen, die Trigondodekaëder, liegen. Ich habe alle Formen, welche diesem Tetraëder angehören, als positive bezeichnet und in den Figuren gleichartig gestellt (d. i. vorn, oben, rechts und in den zugehörigen Octanten), weil man gewohnt ist, diese Bezeichnung für diejenigen Tetraëder zu gebrauchen, an denen die meisten Nebenformen auftreten. Zu diesem Tetraëder haben die Pyritoëder, welche bei beiden Salzen auftreten, dieselbe Lage, und es mag dieses Pyritoëder als linkes oder negatives bezeichnet werden, weil in der gewählten Stellung die Pyritoëder die Lage, in der gewöhnlich die negativen oder linken Pyritoëder dargestellt werden, erhalten, d. h. in welcher die vorn dem Beobachter zugekehrte hexaëdrische Kante horizontal verläuft. Der Unterschied der Salze beruht lediglich auf der Verschiedenartigkeit der Tetartoëder. Die bisher von mir beobachteten sind zwar alle positiv, aber theils rechte, theils linke. Beim Barytsalz finden sich je nach dem Krystallisationsmaterial beide Formen, beim Bleisalze nur rechte. Die rechten Tetartoëder ergeben bei beiden Salzen das gewöhnliche Pyritoëder, die linken die Gegenform desselben.

In folgender Tabelle habe ich die Formen, welche ich beobachtete, zusammengestellt:

Bleinitrat		Baryumnitrat 1. Modification		Baryumnitrat 2. Modification		Strontiumnitrat	
$\infty O \infty$		$\infty O \infty$		$\infty O \infty$		$\infty O \infty$	
positiv	negativ	positiv	negativ	positiv	negativ	positiv	negativ
$+\frac{O}{2}$	$-\frac{O}{2}$	$+\frac{O}{2}$	$-\frac{O}{2}$	$+\frac{O}{2}$	$-\frac{O}{2}$	$+\frac{O}{2}$	$-\frac{O}{2}$
$+\frac{\frac{8}{3}O\frac{8}{3}}{2}$	$-\left[\frac{\infty O 2}{2}\right]$	$+\frac{2O2}{2}$	$-\frac{2O}{2}$	$+\frac{mOn}{4}r$	$-\left[\frac{\infty O 2}{2}\right]$		$-\left[\frac{\infty O 2}{2}\right]$
$+\frac{mOn}{4}r$		$+\frac{\frac{8}{3}O\frac{8}{3}}{2}$	$-\frac{5O5}{2}$	$+\frac{2O\frac{5}{3}}{4}r?$	$-\frac{mOm}{2}$		
$+\frac{2O\frac{5}{3}}{4}r$		$+\frac{3O3}{2}$	$-\left[\frac{\infty O 2}{2}\right]$				
		$+\left[\frac{\infty O 2}{2}\right]$					
		$+\left[\frac{\infty O 3}{3}\right]?$					
		$+\frac{mOn}{4}l$					
		$+\frac{4O2}{4}l$					

In Bezug auf die Durchsichtigkeit zeigen alle drei Salze dieselben Erscheinungen. Die Kenntniss der Formen des Strontiansalpeters erscheint gegenüber den beiden anderen Salzen als lückenhaft, besonders weil man die Lage der Tetartoëder und deren Grenzformen nicht kennt. Die Betrachtung der Aetzfiguren wird aber zeigen, dass auch auf diese Lage aus der Natur jener zu schliessen ist, und dass sich das Strontiansalz analog dem Bleisalze verhält.

Optische Untersuchung.

Durch die Zuvorkommenheit des Herrn Professor Sohncke wurde ich in den Stand gesetzt, die besprochenen Salze auf Circularpolarisation zu untersuchen. Alle drei Nitrate zeigen, wenn die Richtung, nach welcher man durch den Krystall sieht, eine trigonale Axe ist, bei keiner Stellung eine intensive Verdunkelung, sondern der Krystall erscheint bei gekreuzten Nikols hellbläulich. Diese Erscheinung ist, wie bereits Marbach angiebt, auf eine anormale Doppelbrechung zurückzuführen, welche letztere auch Lewis constatirte. Sieht man dagegen durch zwei Würfelflächen in der Richtung der Hauptaxen durch den Krystall, so tritt bei gekreuzten Nikolschen Prismen starke Verdunkelung ein. Bei der Untersuchung wurde deshalb nur letztere Richtung gewählt. Von Bleisalpeter und Strontiansalpeter hatte ich je einen klaren Krystall von 6—8 mm Dicke, von Barytsalpeter wurden in drei verschiedenen Versuchen je zwei Krystalle, welche einzeln 3 mm dick waren, zusammengeklebt. Die Untersuchung mit Hülfe eines Heliostaten, eines Polarisationsapparates und eines gradsichtigen Spectroskopes liess keine Circularpolarisation erkennen. Am klarsten war der Krystall von Strontiansalpeter, was mir besonders wichtig war, weil Marbach für diese Substanz angiebt, dass sie wahrscheinlich circular polarisire.

Zum Vergleiche mit anderen circularpolarisirenden Substanzen führte ich eine Untersuchung von einer dünnen Platte ($c = 0{,}4$ mm) von chlorsaurem Natron und von einem besonders durchsichtigen Bleinitratexemplare bei divergentem Lichte aus. Das letztere war 4 mm dick, zeigte stark entwickelte Tetartoëder und beeinflusste die Helligkeit des Gesichtsfeldes nicht mehr als der Krystall von Natriumchlorat. Die Platte des letzteren drehte die Polarisationsebene um 1° 22′. Die Mittel aus je sechs Beobachtungen schwankten zwischen den Grenzen 1° 15′ und 1° 31′. Die Drehung für Gelb würde nach Marbach sein 1° 26′, nach Sohncke 1° 18′. Als der Bleinitratkrystall eingeschaltet wurde, ergab sich aus allen Messungen eine Abweichung von nur 3′, die so gering ist, dass sie bei den vorhandenen Fehlerquellen nicht berücksichtigt werden kann. Das abweichendste Mittel von sechs Beobachtungen würde nur eine Drehung von 3′ für 1mm Dicke zulassen, und dass dieser ungünstigste Fall nicht statt hat, ist

gewiss. Auch die concentrirten Lösungen der drei Salze habe ich mit dem Wild'schen Polaristrobometer untersucht, ohne eine Andeutung von Circularpolarisation zu finden.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass es Substanzen giebt, die ausgeprägt tetartoëdrisch krystallisiren und also enantiomorph sind, ohne als Krystalle oder Lösungen die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, wie es die bisher als enantiomorph erkannten Substanzen thun.

Aetzfiguren.

Es finden sich bei den drei Salzen zweierlei Vorkommnisse, welche zu den Aetzfiguren zu rechnen sind, oder doch ihnen analoge Gebilde sind. Theils sind dies geradlinig umgrenzte Vertiefungen (Aetzfiguren im engern Sinne), theils aber auch nur linienförmige Unebenheiten. Beide Gebilde hat Herr Baumhauer bereits am Barytsalpeter beobachtet, aber nur für die Würfelflächen. Auf diesen (Krystallisationen vom Herbst 1878) treffen wir, zuweilen schon dem blossen Auge wahrnehmbare, Streifen, welche weder parallel sind den Combinationskanten mit dem Pyritoëder, noch denen mit den Tetraëdern. Baumhauer bildet diese so ab*), dass dieselben eine mittlere Richtung haben zwischen den Richtungen der Combinationskanten des Würfels mit dem gewöhnlich auftretenden Pyritoëder und dem vorwiegenden Tetraëder. Ich habe stets gefunden, dass die Linien gerade senkrecht zu der angegebenen Richtung waren, also eine Richtung hatten, welche den spitzen Winkel, den die Combinationskanten des Würfels mit dem kleinen Tetraëder und dem Tetartoëder oder dessen Grenzformen bildeten, halbirte. Die Linien bildeten mit der Würfelkante einen Winkel von circa 5^0, doch konnte man deutlich erkennen, dass diese Linien zickzackartig gebrochen waren, so dass die einzelnen Theile abwechselnd zwei verschiedenen Richtungen parallel waren. Die eine derselben entsprach der Würfelkante, die andere bildete mit derselben einen Winkel von circa 28^0. Unter gleichem Winkel bildet auch Baumhauer die Unebenheiten ab. Wie der erwähnte Autor angiebt, lassen sich solche Streifungen nur auf Tetartoëder zurückführen, und zwar auf ein Tetartoëder vom Vorzeichen des vorwiegenden Tetraëders, während die von mir beobachteten Tetartoëder vom Vorzeichen des kleineren sind. Die von uns soeben beschriebenen Aetzfiguren lassen sich dagegen auf letztere zurückführen. Diese Gebilde finden sich meist auf den Flächen des Würfels ohne künstliche Aetzung, durch letztere erhält man kurze linienförmige Gebilde, welche die Richtung der beschriebenen Streifen haben, und die auch Baumhauer abbildet.

Eine gleiche Erscheinung zeigt sich auch beim Bleisalpeter, wo die

*) a. a. O. S. 52.

Streifen nahezu der Kante $\infty O \infty$. $\infty O 2$ parallel verlaufen. Die Abweichung von dieser Richtung nach der Combinationskante mit dem positiven Tetraeder ist häufig nicht zu erkennen, theils so gering, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen liegt. Da das gewöhnlich auftretende Pyritoeder eine Grenzform des Tetartoeders ist, so gilt für das Bleisalz die beim Barytsalpeter gemachte Erfahrung, dass die Aetzfiguren der Würfelflächen auf die Tetartoeder und ihre Grenzformen für $m = \infty$ zurückzuführen sind. Die gleiche Lage haben die Streifen auf den Würfelflächen des Strontiansalzes, und man darf wohl erwarten, dass die beiden Salze eine ähnliche Lage für das Tetartoëder haben.

Die Oktaederflächen zeigen bei allen drei Salzen Aetzfiguren, welche auf Tetartoeder schliessen lassen, und zwar habe ich theils dreieckige, theils linienförmige Vertiefungen gefunden *).

Streifungen habe ich beim Baryt- und Strontiansalpeter gefunden, dieselben haben aber eine andere Lage als die beim Alaun beschriebenen. Dieselben sind nicht senkrecht zu den Oktaederkanten, sondern bilden einen Winkel von circa 75° mit letzteren.

Die dreieckigen Vertiefungen haben ebenfalls eine ganz andere Lage als diejenigen bei den pentagonalen Krystallen. Die Umrisse derselben waren meist nicht gut zu erkennen, doch die drei Polkanten der Vertiefungen traten stets deutlich hervor, und auf diese habe ich deshalb stets mein Augenmerk gerichtet. Gehen wir von den Aetzfiguren des Alauns aus und fallen von der Mitte eines Dreieckes auf eine Oktaederkante ein Loth, so liegt eine der Polkanten der Vertiefung in der Richtung des Lothes. Drehen wir in irgend einem Sinne das Dreieck, so weicht diese Polkante in demselben Sinne von dem Lothe ab.

Die Aetzfiguren aller drei untersuchten Nitrate erscheinen als Dreiecke, die um einen gewissen Werth gegen die Lage derjenigen des Alauns gedreht sind, und zwar sind dieselben auf den Tetraedern von entgegengesetzten Vorzeichen auch entgegengesetzt gedreht. Beim Bleisalpeter sind die Aetzfiguren auf den positiven Tetraederflächen links, d. i. dem Zeiger der Uhr entgegengesetzt gedreht, auf den Flächen des negativen Tetraëders dagegen rechts gedreht. Beim Barytsalz verhalten sich die beiden Modificationen mit rechten und linken Tetartoëdern entgegengesetzt. Bei Individuen mit rechten Tetartoedern waren die Dreiecke der Aetzfiguren auf

*) Beide Gebilde lassen sich auch am Alaun nachweisen, und es haben bei diesem Salze die Dreiecke eine derartige Lage, dass die Seiten derselben den Oktaëderkanten parallel sind, und die Spitzen der Dreiecke gegen eine Kante gerichtet sind. Diese Figuren sind bereits lange bekannt, doch finden sich auch Streifen die senkrecht auf den Oktaëderkanten stehen, und die meines Wissens noch nicht beschrieben sind. Beides bildet Herr Struver dagegen für Pyrit ab (S. mineralogia italiana, Torino 1869, Fig. 177, Tab. XIII).

den Flächen des positiven Tetraëders nach links gedreht und auf den Flächen des negativen Tetraëders nach rechts, bei Krystallen mit linken Tetartoëdern waren die Dreiecke auf dem positiven Tetraëder rechts gedreht, auf dem negativen links. Der Vergleich mit Bleinitrat lehrt, dass sich dieses wie diejenige Modification des Barytsalzes verhält, welche gleiche Tetartoëder hat.

In den schematischen Figuren 10 und 11, Taf. IV sind diese Verhältnisse für beide Salze dargestellt. Die Richtung der Drehung der Aetzfiguren ergiebt sich, wenn man die Richtung bestimmt, nach der die Mittellinien der kleinen Dreiecke von denen der grossen abweichen. Fig. 10 stellt diese Verhältnisse für ein Cubooktaëder von Bleinitrat dar und demnach auch für Barytnitrat mit rechten Tetartoëdern. Fig. 11 dagegen hat für Barytnitrat mit linken Tetartoëdern Geltung.

Beim Strontiansalpeter ist die Lage der Aetzfiguren auf dem positiven und vorwiegenden Tetraëder diejenige, welche für Bleinitrat gefunden wurde. Derselbe verhält sich also sowohl in Bezug auf die Streifungen der Würfelflächen als auch in Bezug auf die Aetzfiguren von *O* analog dem Bleisalze, so dass die Annahme, welche vorerst ausgesprochen wurde, dass nämlich beide Salze ein gleichgelegenes Tetartoëder haben, berechtigt erscheint.

Verzerrungen.

Ausser den beschriebenen regelmässig ausgebildeten Krystallen sind auch nicht selten Verzerrungen zu beobachten, besonders wenn die Verdunstung nicht sehr langsam vor sich geht. Diese Gebilde lassen sich in zwei Gruppen theilen, nämlich in solche, welche ersichtlich von äusseren Verhältnissen abhängen, und solche, bei denen Dieses nicht unmittelbar nachzuweisen ist, und welche daher vielleicht auf eine in der Natur der Substanz begründete Ursache zurückzuführen sind. Zu ersteren würden die Deformationen beim Ablagern auf dem Boden gehören, doch kommen auch bei frei hängenden Krystallen Verzerrungen vor. Sie bestehen darin, dass nach einer Seite hin die Oktaëderflächen, nach der anderen die Würfelflächen stärker entwickelt sind, als an der entgegengesetzten Seite. Neben reinen Oktaëdern treffen wir solche mit einer einzigen Würfelfläche, oder mit zwei zusammenliegenden Würfelflächen u. s. w., so dass man alle Uebergänge vom Oktaëder zum Cubooktaëder verfolgen kann. Ebenso beobachtet man die Uebergänge von letzterer Form zum Würfel, wobei dann auch die Differenz in der Grösse der Tetraëderflächen hervortritt. So trifft man z. B. an einer Würfelfläche nur zwei Tetraëderflächen, während an der gegenüberliegenden vier solche auftreten, oder es finden sich nur noch zwei Tetraëderflächen überhaupt an einem Exemplare. Die Deutung dieser Abweichung von der gleichmässigen Ausbildung ergiebt sich leicht, wenn

man die Krystalle in der Lösung beobachtet. Man sieht dann, dass die Seite derselben, welche sich vorwiegend würfelförmig entwickelt, nach oben gerichtet ist. Wenn auch die Lage einer Hauptaxe nicht senkrecht ist, so liegt doch die Axe der Verzerrung oder scheinbaren Hemimorphie stets so, dass nach unten das Oktaëder vorwaltet, nach oben der Würfel.

Es lässt sich aus dieser Stellung die Ursache der Verzerrung ersehen. Bekanntlich haben die einzelnen Schichten einer Lösung eine geringe Differenz in der Concentration der Art, dass die oberen Schichten die weniger concentrirten sind. Die oberen Theile der Krystalle befinden sich also in einer Schicht, wo die Absonderung der Masse langsamer vor sich geht, als in derjenigen, in welcher sich das untere Ende befindet. Da nun bereits ausgeführt ist, wie empfindlich die besprochenen Salze gegen die Geschwindigkeit der Ausscheidung sind, so können sich die oberen und unteren Theile sehr wohl verschieden ausbilden, und es müsste am oberen Ende die Form vorwalten, welche sich bei langsamerem Wachsthum mehr entwickelt, das ist das Hexaëder. Es ist dieses auch in der That der Fall, es hat den Anschein als verdränge der Würfel von oben her das Oktaëder. Auch der in Fig. 3, Taf. IV abgebildete Alaunkrystall gehört zu den besprochenen Erscheinungen, denn auch beim Alaun treten andere Formen als das Oktaëder nur bei langsamer Krystallisation auf.

Die sonstigen Verzerrungen sind wiederum zweierlei Art. Erstens ist die Richtung der Verzerrung eine trigonale Zwischenaxe, zweitens eine rhombische Zwischenaxe. Erstere treffen wir beim Barytsalze, besonders wenn nur reine Oktaëder entwickelt sind. Zuweilen findet die Verzerrung nur nach einem Pole der trigonalen Axe statt, so dass eine Oktaëderfläche ganz ausfällt, meist aber sind die Individuen nach beiden Seiten hin verzerrt, so dass das Oktaëder als ein Rhomboëder combinirt mit kleiner Basis erscheint.

Rhombische Verzerrungen habe ich am Bleisalze und Strontiansalze vorgefunden und zwar an Cubooktaëdern und an Oktaëdern. Es erscheinen daran vier Oktaëderflächen, welche einer Zone angehören, als rhombisches Prisma verzerrt.

Auf die Verzerrung der Zwillinge werde ich später zurückkommen.

Wachsthumsformen.

Auch unvollkommene Wachsthumsformen habe ich zu beobachten Gelegenheit gehabt, und erregten dieselben mein Interesse, weil die optische Untersuchung durch Biot und Reusch zu Diskussionen über den inneren Bau besonders des Alauns Anlass gegeben hat. Auch die salpetersauren Salze zeigen nach Marbach ganz wie Alaun eine schwache Doppelbrechung, welche man zuerst*) durch Lamellarpolarisation erklärte, während durch

*) Poggendorff's Annalen **94**, 417.

Reusch*) dargethan wurde, dass die optischen Anomalien auf innere Spannungen zurückzuführen seien. Diese Spannung könne herbeigeführt werden, wenn die Krystalle sich zuerst in der Richtung der Hauptschnitte skelettartig ausbilden, die Oktaëder später ausgefüllt würden.

Ich habe verschiedene Versuche gemacht, durch schnelle Abkühlung von Lösungen Wachsthumsformen zu erhalten, aber nur beim Barytsalpeter gelang dieses, nachdem die Lösung durch Zusatz von Stärke eine kleisterartige Consistenz angenommen hatte. Die so erhaltenen Formen waren zwar nur klein, aber schön ausgebildet, als drei sich kreuzende oktaëdrische Axen oder als Oktaëder mit hohlen Oktanten, so dass vorwiegend nur die oktaëdrischen Hauptschnitte ausgefüllt waren. Dieselbe Erscheinung beobachtete ich am Alaun, von welchem ich auch grössere Complexe erhielt, die aber immer nur nach einer einzelnen Hauptaxe ausgebildet waren. Die von Reusch gegebene Erklärung findet also in der Wachsthumsart eine directe Bestätigung.

Das Vorwalten des Wachsthums nach den besagten Schnitten zeigt sich auch zuweilen, wenn die Krystalle der besprochenen Salze auf einem rauhen Boden aufliegen. Sie zeigen dann häufig feine erhöhte Streifen auf der unteren Fläche. Da die Krystalle meist mit einer Fläche des Oktaëders aufliegen, so zeigen sich dann drei feine Streifen, welche sich unter Winkeln von 60° schneiden. Wie diese drei Linien auf die Hauptschnitte zurückzuführen sind, zeigt Fig. 12, Taf. IV. Einige Krystalle, welche zufällig so lagen, dass die Contactfläche nahezu einer Würfelfläche parallel war, zeigten dagegen auch nur zwei Linien, die als Diagonalen der am Boden liegenden Fläche erschienen. Den lamellenartigen Aufbau der Oktanten kann man oft wahrnehmen, besonders zeigt sich derselbe an klaren Individuen bei Contact- und Bruchflächen.

Beim Strontiansalpeter treten die Wachsthumsformen unter ganz anderen Bedingungen auf. Erwärmt man Lösungen dieses Salzes auf 40—50 Grad und lässt sie langsam verdunsten, so scheiden sich nicht nur in der Flüssigkeit Krystalle ab, sondern es bildet sich auf der Oberfläche eine Kruste, die meist unregelmässig gestreift erscheint. Es lassen sich einzelne Krystalle erkennen, die auf der Oberfläche schwimmend in die Kruste eingewachsen sind, und die Structur der letzteren steht mit der Anordnung der einzelnen Individuen in Zusammenhang. Um diese Verhältnisse besser zu erkennen, hängte ich grosse Krystalle in die Lösungen, so dass sie theilweise in dieselben eintauchten; die Kruste, welche sich an diese Individuen ansetzte, war deutlich orientirt, und zuweilen war dies für die ganze Kruste auf einer Lösung der Fall. Die Haut besteht der grossen Ausdehnung nach aus kleinen Krystallen und erscheint vielfach gefaltet, und zwar so, dass die

*) Monatsberichte der Berliner Akademie, Juli 1867.

Falten parallel sind. Hängt man einen Krystall so in die Lösung, dass eine Hauptaxe senkrecht steht, so erscheint die Kruste in vier Felder eingetheilt. Die Falten der anstossenden Felder stehen senkrecht auf einander und da, wo sie zusammenstossen, finden sich grosse Krystalle, welche vier Strahlen um das mittlere Individuum bilden. Diese vier Strahlen liegen in den Hauptschnitten. Hängt man einen Krystall so in die Lösung, dass eine Fläche von O wagerecht steht, so bilden sich sechs Strahlen aus, welche gleichfalls den Hauptschnitten entsprechen. Ein Vergleich mit Fig. 12, Taf. IV lehrt, dass diese sechs Strahlen den Verlängerungen der hervorragenden Linien entsprechen. Die Falten stossen in den einzelnen Strahlen unter einem Winkel von 120° zusammen.

Dass die Differenz der matten und klaren Krystallisationen ebenfalls auf Wachsthumsverschiedenheit zurückzuführen ist, zeigen Feinschliffe durch Individuen, welche halb trübe, halb durchsichtig sind. Die klaren Partien erscheinen regelmässig lamellar gebaut, die matten dagegen nicht. Es leisten auch die matten Partien beim Schleifen mehr Widerstand gegen das Zerbröckeln als die klaren, so dass dort wahrscheinlich Wachsthumsformen unregelmässig vertheilt, gewissermassen verfilzt sind. Dafür spricht schon der Umstand, dass sich die matten Formen bei schnellerem Wachsthum bilden; aber auch sonst lässt sich nachweisen, dass der innere Bau der matten Formen unregelmässig ist im Vergleich mit dem klaren Material. Wenn man Formen von mattem Material abzurunden versucht, so gelingt dies, wie erwähnt wurde, nicht, sondern dieselben werden unregelmässig aufgelöst und erscheinen zerfressen, während klares Material beim Auflösen immer glatt bleibt.

Dass Discontinuitäten wirklich vorkommen, zeigte eine Untersuchung auf eingeschlossenes Wasser. Ich nahm eine Portion von einigen Grammen klaren Bleisalpeters, liess dieselbe an der Luft eine halbe Stunde liegen und trocknete das gewogene Pulver bei 110°. Der Verlust betrug nur 0,03%. Daneben nahm ich auch eine gleiche Portion von mattem Material, liess dasselbe zwei Tage lang im Exsiccator trocknen, um sicher zu sein, dass der höhere Wassergehalt, den ich erwartete, nicht auf äusserlich anhaftendes Wasser zurückzuführen sei. Es ergab sich ein Verlust von 0,3%. Derselbe ergiebt auf je 16 Moleküle $Pb N_2 O_6$ ein Molekül Wasser, und diese Menge Wasser dürfte schon ausreichen, um die Störung der Durchsichtigkeit zu erklären.

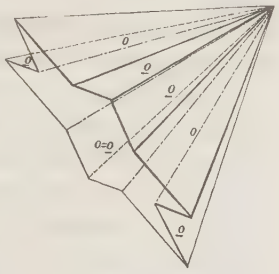
Zwillinge.

Alle von mir beobachteten Verwachsungen zeigen, wie sehr sie auch ihrer äusseren Form nach variiren, eine gemeinsame Eigenschaft. Bei allen ist eine trigonale Axe eines Individuums parallel einer ebensolchen eines anderen Individuums. Der äusseren Gestalt nach lassen sich die Zwillinge

in zwei Gruppen theilen, je nachdem die auftretenden Formen vorwiegend tetraëdrisch entwickelt sind oder holoëdrisch ausgebildet zu sein scheinen. Der erstere Fall ist bei Weitem der seltenere, ich habe ihn nur bei einer kleinen Anzahl von Barytsalpeterkrystallen verwirklicht gefunden.

Da die trigonalen Axen bei tetartoëdrischen Formen wie bei tetraëdrischen polar sind, so sind in Bezug auf die Richtung der parallelen Axen zwei Fälle der Verwachsung denkbar: entweder sind diese Axen gleichgerichtet oder entgegengesetzt gerichtet. Das erstere ist, wie die Zwillinge des Fahlerzes und der Blende zeigen, für tetraëdrisch krystallisirende Substanzen immer der Fall. Ich habe dieses nur einmal beobachtet an Krystallen, welche sich aus einer mit Kalisalpeter verunreinigten Lösung von Barytsalpeter abgesetzt hatten. Wie Seite 16 erwähnt wurde, bildeten sich bei diesem Zusatze nur reine Tetraëder aus, und auch der Zwilling zeigte keine anderen Formen. Er erscheint, wie beistehende Fig. 11 ersehen lässt, als Verwachsung von zwei gleich grossen Tetraëdern, die eine Fläche gemeinsam haben und um die trigonale Axe, welche auf dieser senkrecht steht, um 60° gegen einander gedreht worden sind. Der Krystall sitzt frei an einem Faden, so dass die Fläche, welche beiden Individuen gemeinsam ist, rings entwickelt erscheint, und es ist somit die Möglichkeit einer zufälligen Verwachsung ausgeschlossen.

Fig. 11.



Verwachsungen von tetraëdrisch entwickelten Individuen mit entgegengesetzt gerichteten trigonalen Axen habe ich unter den Krystallen gefunden, welche sich aus einer mit allen Seite 16 erwähnten Verunreinigungen versetzten Lösung gebildet hatten und die, wie l. c. beschrieben wurde, vorwiegend das Trigondodekaëder $\frac{2O2}{2}$ neben den beiden Tetraëdern zeigten. Es sind bei entgegengesetzt gerichteten trigonalen Axen zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden. Bezeichnen wir das Ende der trigonalen Axen, welches in der Mitte einer positiven Tetraëderfläche austritt, als positives, das entgegengesetzte als negatives Ende, so können die zugewandten Pole zweier verwachsener Individuen entweder positive oder negative sein, und je nachdem ist eine Fläche des positiven oder negativen Tetraëders die Zwillingsebene. Beide Fälle giebt Scacchi sowie auch Baumhauer an.

Wir haben das Trigondodekaëder $\frac{2O2}{2}$ als positives bezeichnet, demnach erscheinen die Zwillinge mit positiven zugewandten Polen als zwei Trigondodekaëder, die mit einer Fläche des positiven Tetraëder gegen ein-

ander gelegt sind. Fig. 13, Taf. V zeigt eine solche Verwachsung für den Fall, dass nur das Trigondodekaëder entwickelt ist. Es treten nicht nur keine einspringenden Winkel auf, sondern die Zwillingsgrenze ist auch nicht scharf ausgeprägt, weil von den Flächen 202 beider Individuen die an die Zwillingsgrenze anstossenden in eine Ebene fallen.

Ganz anders sieht ein Zwilling mit einer negativen Tetraëderfläche als Verwachsungsebene aus. Er wird gebildet von zwei Trigondodekaëdern, die mit einer tetraëdrischen Ecke gegen einander gekehrt sind. Fig. 14, Taf. V stellt ein Exemplar mit vorwiegendem Trigondodekaëder dar. Es fallen zwar auch wieder je drei Flächen des Trigondodekaëders der Richtung nach zusammen, aber zwischen ihnen bilden die positiven Tetraëderflächen einspringende Winkel. Von dieser Art habe ich zwei Exemplare erhalten.

Die soeben beschriebenen und Fig. 13 und 14, Taf. V abgebildeten Zwillinge zeigen sehr deutlich, dass die tetraëdrischen Formen symmetrisch zu der Zwillingsebene liegen, und auch die später zu beschreibenden Doppelindividuen zeigen stets das Gleiche, wenn überhaupt hemiedrische Formen zu erkennen sind. Tritt aber zu den tetraëdrischen Gestalten noch eine Form der pentagonalen Hemiedrie, so ist letztere immer unsymmetrisch vertheilt in beiden Individuen. Bei dem Zwillinge Fig. 11, S. 27 ist das Umgekehrte der Fall. Die Tetraëder liegen nicht symmetrisch zur Richtung der gemeinsamen Oktaëderflächen. Wenn dagegen pentagonale Flächen zur Ausbildung kommen würden, so würden diese symmetrisch vertheilt sein.

Neben dieser geringen Anzahl von Verwachsungen tetraëdrischer Individuen habe ich Hunderte von Zwillingen von scheinbar holoëdrischer Gestalt mit entgegengesetzt gerichteten trigonalen Axen beobachtet. Die Tetraëder traten als Oktaëder auf oder waren doch fast gleichwerthig ausgebildet. Nebenher war meist auch der Würfel entwickelt, während die hemiëdrischen und tetartoëdrischen Flächen nur untergeordnet auftraten. Die Häufigkeit des Auftretens der Zwillinge hängt ab von der Geschwindigkeit, mit der sich die Krystalle aus den Lösungen abscheiden. Bei sehr schneller Abkühlung und bei sehr langsamer Bildung derselben waren Zwillinge selten, häufig dagegen, wenn die Ausscheidungsgeschwindigkeit zwischen diese Extreme fiel.

Bleisalpeter. Bei diesem Salze sind Zwillinge nicht sehr zahlreich, wenigstens habe ich stets nur einzelne Exemplare, allerdings in den verschiedensten Lösungen, gefunden. Theils sind sie von Cubooktaëdern, theils von reinen Oktaëdern gebildet. Ganz wie die analogen Verwachsungen der holoëdrischen Substanzen sind sie häufig nach der Zwillingsebene stark abgeplattet und zeigen rings um die Verwachsungsfläche drei einspringende und drei ausspringende Winkel. Wachsen die Zwillinge in Harnlösungen, so bilden sie sich ganz wie die Einzelkrystalle in denselben Lösungen zu

einem Aggregat von kleinen Oktaëdern aus, so dass dann zwei Krystallgerippe sich in Zwillingsstellung befinden.

Wenn die Abplattung nicht sehr stark ist, so erscheinen die Verwachsungen von der Gestalt der gewöhnlichen Spinellzwillinge. Dass wir es aber mit anderen Gebilden zu thun haben, zeigt sich, wenn dieselben sehr langsam weiter wachsen, so dass sich Pyritoëderflächen bilden. Es liegen dann letztere immer unsymmetrisch zur Zwillingsebene. Sucht man aus solchen Zwillingen durch Umdrehung der beiden Hälften um die Zwillingsaxe einen einzigen Krystall zu erhalten, so geht dies durchaus nicht. Fig. 15, Taf. V stellt einen Zwilling dar für den Fall, dass die verwachsenen Hälften desselben oktaëdrisch entwickelt waren und nebenher Würfel und Pyritoëder untergeordnet auftraten, und zwar so, dass die eine Hälfte gegen die andere um 60° gedreht ist. Es fallen zwar die Tetraëderflächen beider Individuen in dieselbe Ebene, aber je eine positive Tetraëderfläche der einen Hälfte mit einer negativen der anderen. Die gleichen Tetraëder der beiden Individuen würden sich also je allein zur holoëdrischen entsprechenden Form ergänzen. Das Letztere hat auch statt für die pentagonalen Formen, die sich in beiden Individuen nach besagter Drehung als Gegenformen zum Pyramidenwürfel ergänzen.

Will man eine Zwillingsebene und eine Axe wählen, um welche gedreht die Individuen nach einer bestimmten Drehung in parallele Stellung kommen, so kann man zwei Wege einschlagen. Entweder kann man eine der drei rhombischen Axen, welche normal zu der gemeinsamen trigonalen Axe stehen, wählen und als Ebene die Fläche von ∞O, auf welcher die rhombische Axe senkrecht steht. Dann fallen die Individuen zusammen, wenn man sie um 70° 32′ oder 289° 28′ dreht. Welcher von beiden Werthen der richtige ist, hängt ab von der Richtung, nach der man dreht. Aehnlich sucht Herr Baumhauer die Zwillingsbildung darzustellen, indem er sagt: »Dabei ist das eine Individuum gegen das andere um eine Kante von $\infty O \infty : + \frac{O}{2}$*) um einen Winkel von 70° 32′ (den Winkel zweier in einer Ecke zusammenstossender Oktaëderflächen) gedreht«, denn die besagte Combinationskante entspricht der rhombischen Axe. Man kann aber auch die von Herrn P. Groth für die Blende vorgeschlagene Zwillingsebene, eine Fläche von $2O2$, nehmen und als Axe die Normale dazu. Dann erhalten die beiden Hälften die gleiche Stellung nach einer Drehung um 180°.

Bei Hemitropien nach einer Oktaëderfläche liegen bei tetraëdrischen Krystallen die Flächen beider Individuen zu der Zwillingsebene nicht symmetrisch, während bei pentagonalen Hemitropien dieselben symmetrisch

*) Die Fläche, welche hier mit $+ \frac{O}{2}$ bezeichnet ist, habe ich als $- \frac{O}{2}$ genommen.

angeordnet sind. Bei den Zwillingen der besprochenen Salze ist gerade, wie entwickelt wurde, das Umgekehrte der Fall.

Tritt an den beschriebenen Zwillingen noch der Würfel auf, so schwinden die einspringenden Winkel, je mehr derselbe sich entwickelt, und bei vielen cubooktaëdrischen Zwillingen fehlen sie ganz vergl. Fig. 16, Taf. V). Mit dem Würfel tritt meist auch das Pyritoëder auf und damit auch die Unsymmetrie. Dieselbe zeigte sich besonders auffallend bei einigen Zwillingen, die sich unter denjenigen Krystallen befanden, welche durch Ueberlagerung einer matten Schicht bei plötzlichem Wachsen die Würfel und Pyritoëderflächen eingebüsst hatten, so dass die letzteren in der Gestalt von weissen Zipfeln zu erkennen waren. Diese Zipfel liessen die Unsymmetrie leicht wahrnehmen.

Die Tetraëder waren selten verschieden ausgebildet, doch da die Lage der Tetraëder und des Pyritoëders eine constante ist, so lässt sich auch an Zwillingen mit keinen anderen als pentagonalen Flächen die Vertheilung der Tetraëder ersehen, und dieselben waren stets symmetrisch zur Zwillingsebene. Bei den wenigen Zwillingen, die direct Tetraëder zeigten, war stets dasselbe zu beobachten.

Neben diesen Zwillingen habe ich auch, theils beim Bleisalpeter, theils bei den beiden anderen Salzen, Drillinge beobachtet. Dieselben können dreierlei Art sein, je nach der Stellung der Zwillingsebenen an dem mittleren Individuum, wenn wir als mittleres immer dasjenige bezeichnen, mit dem die beiden anderen unmittelbar combinirt erscheinen. Ist die eine Zwillingsebene die Fläche irgend eines Tetraëders, so kann die zweite Zwillingsebene eine Fläche desselben Tetraëders sein, oder es kann eine Fläche von der Gegenform sein. Bei der ersten Voraussetzung ist nur ein Fall möglich, und bei reinen Tetraëdern würden die Drillinge aus drei Tetraëdern bestehen, denen eine Kante gemeinsam ist. Bei der Wiederholung dieser Bildung an den seitlichen Individuen können nur fünf Tetraëder um eine Axe liegen, denn mehr als fünf Kanten von 70° 32′ können nicht um eine Gerade gelegt werden. Diese Bildung ist sehr schön bei der Blende und beim Golde*) gefunden worden; Sadebeck nennt dieselbe »tetraëdrische Wiederholung«.

Bei der Voraussetzung, dass die Zwillingsebenen verschiedenen Tetraëdern angehören, sind zwei Möglichkeiten vorhanden: entweder liegen die Flächen benachbart an einer Oktaëderkante, oder sie liegen einander parallel gegenüber. Im ersteren Falle liegen die Individuen um eine gemeinsame Oktaëderkante als Axe, und es können nur drei Individuen so angeordnet sein, da der Kantenwinkel 109° 28′ misst. Diese Art der wiederholten Zwillingsbildung nennt Sadebeck »oktaëdrisch«. Im zweiten

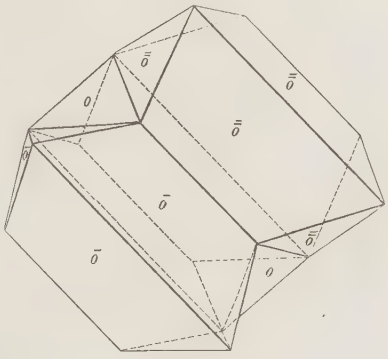
*) G. Rose, Poggendorff's Annalen **23**, Taf. I, Fig. 12.

Falle können unendlich viele Individuen combinirt sein, und die Anordnung ist eine reihenförmige.

Ich habe beim Bleisalpeter nur den letzten Fall beobachtet. Ein grosser Krystall, welcher in Harnlösung sich gebildet hatte, besteht aus drei Individuen, deren mittleres kaum noch einen Millimeter dick ist, so dass es als Zwillingslamelle ausgebildet ist. Eine zweite Gruppe von reihenförmiger Wiederholung besteht aus sechs Individuen. Die Gruppe erscheint als Zwilling von dessen Individuen eines etwas flacher ist. Das stärker entwickelte Individuum wird aber von zwei Lamellen, welche der Zwillingsebene parallel sind, durchsetzt. Diese Gruppe war in der Lösung zur Bildung gekommen, in welcher sich die in Fig. 3 dargestellten Krystalle ausgeschieden hatten.

Barytsalpeter. Hier sind Zwillinge, besonders von oktaëdrischem Material, noch weit häufiger als beim Bleisalpeter, und verhalten sich dieselben in ihrer Ausbildung ganz ebenso, nur zeigen sie meist eine Verzerrung nach einer der rhombischen Axen, welche in der Zwillingsebene liegen. Auch Drillinge habe ich beobachtet und zwar nach tetraëdrischer und reihenförmiger Wiederholung der Zwillingsbildung. Einen Krystall der ersteren Art zeigt beistehende Fig. 12. Er besteht aus drei klaren Oktaëdern, welche verzerrt sind nach derjenigen rhombischen Axe oder Tetraëderkante, welche den drei Individuen gemeinsam ist. Bei Drillingen nach reihenförmiger Wiederholung war stets das mittlere Individuum sehr flach als Zwillingslamelle entwickelt, so dass es nur als feine Linie zu verfolgen war. Meist liess sich die Lamelle nur an einigen Flächen des Hauptindividuums verfolgen, indem sie zum Theil von letzterem überwachsen war.

Fig. 12.



Zwei Vierlinge habe ich gefunden in zwei verschiedenen Lösungen, aber ganz in derselben Ausbildung. Fig. 17, Taf. V stellt einen von diesen dar. Die Lage der einzelnen Individuen ist durchaus diejenige, welche für Spinell von Herrn Strüver in dieser Zeitschrift beschrieben und abgebildet. Besonders interessant ist dieser Vierling, weil er alle drei Arten von Wiederholung der Zwillingsbildung zeigt. Bezeichnen wir die Individuen, deren Flächen in unserer Figur mit den Indices 1, 2, 3, 4 bezeichnet sind, als I, II, III, IV. Die Individuen I, II, III sind reihenförmig angeordnet. Combinirt man dagegen II, III, IV, so erhält man einen Drilling nach

oktaëdrischer Wiederholung, bei I, II und IV ist die Zwillingsbildung »tetraëdrisch« wiederholt. Diese Combination zeigt sehr deutlich, dass die verschiedenen Wiederholungsweisen nicht wesentlich verschieden sind, wenn gleich der äussere Habitus der Verwachsungen, welche im einen oder anderen Falle entstehen, sehr abweicht.

Neben diesen oktaëdrischen Formen finden sich auch würfelförmige Zwillinge in der Gestalt dreiseitiger Doppelpyramiden. Nicht selten trifft man rein hexaëdrische ohne einspringende Winkel, wie sie sich am Diamant so schön finden. Meist treten noch untergeordnet die Tetraëder auf, natürlich auch wieder symmetrisch, etwa in der Ausbildung, wie es Fig. 18, Taf. V zeigt.

An ähnlichen Zwillingen traten aber besonders häufig und einzeln oft stark entwickelt die Tetartoëderflächen und deren beschriebene Grenzformen gegen die Pyritoëder und Trigondodekaëder hin auf, und es ermöglichten diese Flächen mir, die Scacchi'sche Angabe von Zwillingen nach Flächen beider Tetraëder zu bestätigen. Am leichtesten sind beide Arten von Zwillingen zu erkennen, wenn die vicinalen Flächen des Pyritoëders auftreten.

Ein Blick auf Fig. 7, S. 13 lehrt, dass diese Flächen sich gegen das positive Tetraëder hin verbreitern. Ist also eine negative Tetraëderfläche die Zwillingsebene, so liegen zwei Flächen vom positiven Tetraëder parallel, und die Tetartoëderflächen, welche an den Würfelkanten liegen, werden gegen die Zwillingsebene hin schmäler, wie Fig. 19, Taf. V zeigt. Gehört dagegen die Zwillingsebene dem negativen Tetraëder an, so verbreitern sich die Tetartoëderflächen gegen jene hin (Fig. 20, Taf. V). Die Lage dieser Flächen zu den Würfelkanten ist bei beiden Formen verschieden. Stellt man nämlich die Zwillinge so, dass die Zwillingsebene horizontal liegt, so befinden sich die Tetartoëderflächen im ersten Falle links oben und rechts unten auf den Würfelflächen, im zweiten Fig. 20) dagegen rechts oben und links unten (vorausgesetzt, dass eine Kante $h : \underline{h}$ dem Beobachter zugekehrt ist).

Strontiansalpeter. Hier kommen gleichfalls Zwillinge mit entgegengesetzt gerichteten trigonalen Axen vor. Diese Formen unterscheiden sich aber von den bisher besprochenen Zwillingen dadurch, dass die Begrenzungsfläche der beiden Individuen oft nicht mehr eine Ebene ist. Die Zwillinge bilden meist Uebergänge zwischen Juxtapositions- und Penetrationszwillingen, indem die einzelnen Individuen über einander übergreifen, so dass häufig kleinere in grössere eingelagert erscheinen. Zwillinge von cubooktaëdrischem Material sind am häufigsten. Doch bei Abkühlungsversuchen finden sich auch oktaëdrische, und diese waren bei einzelnen Versuchen fast ebenso zahlreich, als die einfachen Individuen und stets stark abgeplattet. Anfangs hab n die Zwillinge eine einfache Begrenzungsfläche;

aber sowie die Krystalle eine gewisse Grösse erreicht haben, bilden sich die einzelnen Individuen verschieden aus.

Tritt dann noch eine Verzerrung hinzu, so sehen die Bildungen noch verwickelter aus. Fig. 21, Taf. V stellt einen Zwilling dar, an dem das vorwiegende Individuum nach der Richtung einer rhombischen Axe verzerrt ist. Diese Verzerrung erstreckt sich aber nicht über das ganze Individuum, sondern es erscheint nur ein Theil desselben verzerrt. Die Verzerrung erscheint als eine Lamelle, welche sich über das Hauptindividuum hinaus erstreckt, und an dieselbe lehnt sich ein zweites Individuum in Zwillingsstellung an.

Auch Drillinge habe ich von Strontiansalpeter in meiner Sammlung, und zwar einen nach tetraëdrischer, einen nach oktaëdrischer Wiederholung der Zwillingsbildung. Der erstere ist in Fig. 22, Taf. V abgebildet. Vergleicht man diese Abbildung und Fig. 22 a, welche einen Durchschnitt des Drillings senkrecht zu einer Fläche vom Würfel darstellt, mit dem tetraëdrischen Drilling, der in Fig. 12, S. 31 abgebildet ist, so sind beide allerdings sehr verschieden gestaltet, aber diese Formverschiedenheit beruht nur auf einer Verschiebung der beiden Individuen, welche mit dem mittleren Individuum in Zwillingsstellung verbunden sind, und auf einer hieran anschliessenden Verzerrung des letzteren. Der Drilling wird am leichtesten zu verstehen sein, wenn man auf den eben beschriebenen Zwilling zurückgeht. Wiederholt sich die Zwillingsbildung, die dort nur nach der vorderen linken oberen Oktaëderfläche stattfindet, auch in ähnlicher Weise nach der rechten hinteren oberen Oktaëderfläche, so ist jedenfalls die Wiederholung eine tetraëdrische, denn die genannten Zwillingsebenen gehören demselben Tetraëder an. Es entsteht auf diese Weise zwischen den beiden untergeordneten Individuen ein Sattel, gebildet seitwärts von den beiden Zwillingslamellen und in der Mitte von der Würfelfläche des mittleren Individuums. Dieser Sattel ist bei dem abgebildeten Drilling deutlich entwickelt, aber derselbe erstreckt sich nicht über die ganze Gruppe hin, sondern nach hinten hin ist das mittlere Individuum stärker entwickelt, so dass die Flächen o, und h sich wiederholen, und die Zwillingslamellen nur nach vorn auftreten. Rechts in der Figur sind die besprochenen Verhältnisse gewahrt, links aber ist die Zwillingslamelle stärker entwickelt, so dass die Lamelle des mittleren Individuums zurücktritt und nur nach hinten hin als eine schmale Leiste hervorragt. Als die Gruppe noch sehr klein war, waren beiderseits gleiche Verhältnisse innegehalten, aber beim weiteren Wachsthum entwickelten sich die Individuen ungleich.

Aehnlich wie bei dem eben beschriebenen Drilling, wo durch Verschiebung der Individuen, Verzerrungen und Ueberwachsungen der Habitus der Combination sehr verändert erscheint, verhält es sich auch mit dem

Drilling nach der oktaëdrischen Wiederholung der Zwillingsbildung, welchen Fig. 23, Taf. V darstellt. Gleichmässig und allseitig ausgebildet würde derselbe ein Cubooktaëder darstellen, welches von zwei Zwillingslamellen nach der Richtung der beiden oberen vorderen Oktaëderflächen durchsetzt wird, aber der Theil des Cubooktaëders, welcher über der Zwillingslamelle II nach der Oktaëderfläche links vorn liegen würde, ist weggefallen, bis auf den kleinen pyramidenförmigen Aufbau, der über II hervorragt, und diese Lamelle gewissermassen durchbrochen hat. Die Hauptmasse des mittleren Individuums erscheint also als eine Hälfte eines Cubooktaëders, auf welche ein zweites Individuum von der Gestalt einer dünnen Platte in Zwillingsstellung aufgelegt ist. Die erwähnte Hervorragung über die Lamelle II, so wie das Uebrige des mittleren Individuums ist von einer zweiten Lamelle parallel der vorderen rechten oberen Oktaëderfläche durchsetzt. Diese Lamelle tritt noch nach rechts über die Würfelfläche *h*, welche das mittlere Individuum abschliesst, hinaus, und es lehnt sich an diese erweiterte Lamelle noch ein Zipfel an, der dem Hauptindividuum angehört.

Ueberblicken wir diese Reihe der Verwachsungen bei den salpetersauren Salzen und vergleichen sie mit den ähnlichen Gebilden des regulären Systems, welche bisher als Zwillinge oder Drillinge beschrieben sind, so finden wir allerdings, dass in Bezug auf Symmetrieverhältnisse beide keine Analogien zeigen, aber im Uebrigen zeigen sie alle gleiche Eigenschaften. Der in Fig. 11, S. 27 dargestellte Zwilling entspricht den bei der Blende beschriebenen Penetrationszwillingen. Die übrigen Zwillinge verhalten sich so wie die Hemitropien des regulären Systems. Besonders aber tritt in der Art und Weise, wie Zwillingsbildung bei Drillingen und Vierlingen wiederholt ist, hervor, dass diese Gebilde in die Reihe der Zwillinge gehören, denn sie zeigen alle drei Wiederholungsarten, welche bei holoëdrischen oder hemiëdrischen Krystallisationen möglich sind.

Aus dem Allen dürfte also hervorgehen, dass die Verwachsungen bei den beschriebenen Nitraten als Zwillinge aufzufassen sind, oder dass man sonst auch allen sogenannten Zwillingen des regulären Systems diesen Namen streitig machen muss.

Wenn ich in der vorliegenden Arbeit einige Beiträge zur Kenntniss der Formen der Nitrate der Bleigruppe habe niederlegen können, so glaube ich, dass ich dieses Resultat wesentlich einigen kleinen Abänderungen der allgemein üblichen Krystallisationsmethoden zu verdanken habe. Es dürfte desshalb für den Leser dieser Arbeit nicht ohne Interesse sein, hierauf näher einzugehen.

Vor Allem sind es zwei Uebelstände, die ich zu beseitigen suchte; erstens die Verunstaltung der Individuen durch die Auflagerung am Boden

und zweitens das Herabfallen von kleinen Krystallen von der Oberfläche auf schon gebildete grössere. Beides suchte ich dadurch zu umgehen, dass ich Glaswolle oder auch Werg in die Krystallisationsgefässe brachte. Auf den Boden legte ich stets von diesen Substanzen, und ich bewirkte dadurch, dass sich meist die Krystalle nicht allein am Boden, sondern auch theilweise an die Fäserchen setzten und auf diese Weise sich frei ausbilden konnten. Hierdurch war also der Auflagerung am Boden abgeholfen, zugleich aber auch noch dem Herabfallen von kleinen Krystallen, die sich zuweilen an der Oberfläche bilden, denn diese kleinen Individuen bleiben meist in den oberen Theilen des Wergs hängen. Ausserdem hatte ich so noch einen wesentlichen Vortheil für die Erzielung neuer Formen. Die Krystalle, welche sich in das Werg setzen, werden sich meist nicht in derselben Höhe absetzen, und so befinden sich die einzelnen Krystalle in verschieden hohen Schichten der Lösung. Im Verlaufe der Arbeit habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, dass die einzelnen Schichten verschiedene Krystallisationsbedingungen darbieten, und dass sich demnach in verschiedenen Schichten auch die Formen verschieden stark ausbilden können. So befinden sich also die Krystalle einer einzelnen Lösung unter verschiedenen Bedingungen, und derselbe Versuch zeigt so Verschiedenheiten in der Entwicklung der Formen, die bei Versuchen, wo sich alle Individuen am Boden ablagern, also unter gleichen Bedingungen, sich nur dann gezeigt hätten, wenn mehrere Lösungen dieser Art unter verschiedenen äusseren Verhältnissen verdunstet wären. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei Krystallen, die sich in Drusenräumen absetzen, indem mit der Höhe, in der die Individuen zur Ausscheidung kommen, sich oft die Form derselben ändert. Dieser Unterschied trat dann besonders auffallend hervor, wenn die Hauptmasse einer Krystallisation sich als eine Bodenkruste abgesetzt hatte, und nur einzelne Individuen sich im Werg befanden. Diese letzteren zeigten oft andere Formen als die Bodenkruste, und wenn ich im Verlaufe der Arbeit mehrmals angegeben habe, dass sich Flächen an einzelnen Individuen zeigten, so handelt es sich fast immer um solche isolirte Krystalle.

Zuweilen genügten diese Vorsichtsmaassregeln noch nicht, um die Individuen zu verhindern, sich vorwiegend am Boden abzulagern. Dann habe ich die Gläser auf einer warmen Unterlage so lange stehen lassen, bis sich in der Glaswolle Krystalle abgesetzt hatten.

Wenn die Salze wenig Differenzen in der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen zeigen, so kommen die Krystalle vorwiegend an der Oberfläche zur Ausbildung, und man thut dann gut, von oben her Fasern hineinzuhängen, an welche sich die oben schwimmenden Krystalle ansetzen, so dass nur wenig Individuen herunterfallen, und jene sich einzeln frei an den Fasern ausbilden können. Diese Manipulation ist auch für Ver-

dunstungsversuche bei höherer Temperatur nöthig, und ich habe auf diese Art besonders beim Alaun oft in wenigen Stunden gute Krystalle erzielt.

Welche von den beiden Substanzen, Werg oder Glaswolle, man anwenden will, hängt von den Umständen ab. Die Glaswolle hat den Vortheil, dass man an den herausgenommenen Krystallen die Fäserchen nicht sieht, und dass die Versuche selbst besser aussehen. Auch bilden sich in den Lösungen mit Glaswolle nicht so leicht Pilze als in solchen mit Wergzusatz. Doch vermeidet man dies, wenn man das Werg vorher in kochendes Wasser bringt. Die letztere Substanz hat überhaupt mancherlei Vorzüge vor der Glaswolle; sie hat eine rauhe Oberfläche und desshalb scheiden sich die Krystalle auch leichter an demselben als an der Glaswolle ab. Der Hauptvortheil des Wergzusatzes besteht jedoch darin, dass man dasselbe leicht mit den anhängenden Krystallen herausnehmen, und wieder in eine Lösung hineinlegen kann. Wenn man dieses mit einer Partie Glaswolle versucht, so zerbricht ein grosser Theil der Glasfäserchen, und die wieder hineingelegte Glaswolle ist nicht mehr so locker wie vorher, sondern flachgedrückt. Es ist aber sehr nöthig, die Krystalle häufig herauszunehmen, erstens schon um die Krystallisationen häufig zu durchsuchen, dann aber auch, um gute Krystalle gegen rasche Temperaturschwankungen zu sichern. Legt man später das Werg mit den Krystallen wieder in die Lösung zurück, so ist dasselbe noch elastisch und lässt sich leicht zu einer lockeren Masse auseinanderziehen.

Für meine Diffusionsversuche habe ich als Analysatoren Bechergläser benutzt, deren Boden abgesprengt war, und die mit zwei Schichten von Pergamentpapier verbunden waren. Auch bei den Diffusionsversuchen habe ich stets noch Werg angewandt.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit können folgendermaassen zusammengefasst werden:

1) Durch die auftretenden Flächen sind die Nitrate des Bleis, Baryums und Strontiums als tetartoëdrische charakterisirt.

2) Von den Formen, welche in der Tetartoëdrie möglich sind, nämlich $\frac{O}{2}$, $\frac{mO}{2}$, $\frac{mOm}{2}$, $\left[\frac{\infty On}{2}\right]$, $\frac{mOn}{4}$, ∞O, $\infty O\infty$ ist nur die Form ∞O nicht beobachtet worden.

3) Das Bleisalz zeigt Formen vom Zeichen $\frac{O}{2}$, $\frac{mOm}{2}$, $\left[\frac{\infty On}{2}\right]$, $\frac{mOn}{4}$, das Barytsalz Formen vom Zeichen $\frac{O}{2}$, $\left[\frac{\infty On}{2}\right]$, $\frac{mOm}{2}$, $\frac{mOn}{4}$, ∞O, $\infty O\infty$, das Strontiansalz vom Zeichen $\frac{O}{2}$, $\left[\frac{\infty On}{2}\right]$, $\infty O\infty$.

4) Das Pyritoëder, welches bei allen dreien auftritt, hat stets dieselbe Stellung, und zu ihm haben die Tetraëder eine gleiche Lage.

5) Die Grössendifferenz ist für die Unterscheidung der beiden Tetraëder nicht maassgebend, und sowohl beim Bleisalze als beim Barytsalze treten sowohl das eine als das andere vorwiegend auf. Als positives Tetraëder sind desswegen diejenigen zu bezeichnen, an denen die meisten Nebenformen auftreten.

6) Die positiven Tetraëder zeichnen sich dadurch aus, dass an ihnen die Tetartoëderflächen auftreten.

7) Beim Barytsalpeter haben wir zwei Modificationen zu unterscheiden, je nachdem die Tetartoëder rechte oder linke sind.

8) Beim Bleisalpeter war das Tetartoëder stets ein rechtes.

9) Am positiven Tetraëder treten am Barytsalpeter neben dem rechten Tetartoëder keine Formen auf, neben dem linken Tetartoëder $+\frac{2O2}{2}\,\varkappa(112)$, $+\frac{\frac{8}{3}O\frac{8}{3}}{2}\,\varkappa(338)$, $+\frac{3O3}{2}\,\varkappa(113)$, am Bleisalpeter nur $+\frac{\frac{8}{3}O\frac{8}{3}}{2}\,\varkappa(338)$. Am negativen Tetraëder treten am Barytnitrat mit rechten Tetartoëdern keine Formen, mit dem linken Tetartoëder $-\frac{2O}{2}\,\varkappa(1\bar{2}2)$ und $-\frac{5O5}{2}\,\varkappa(1\bar{1}5)$ zusammen auf.

10) Neben dem gewöhnlich auftretenden Pyritoëder $-\left[\frac{\infty O2}{2}\right]\pi(201)$, findet sich beim Barytsalpeter noch die Gegenform desselben $+\left[\frac{\infty O2}{2}\right]$ $\pi(102)$.

11) Die Tetartoëder des Bleisalpeters und diejenigen des Barytsalpeters, bei welchem dieselben rechte sind, ergeben als Grenzform ein negatives Pyritoëder, diejenige des Barytsalpeters, bei welchem es linke sind, dagegen ein positives.

12) Bei schnellem Wachsthum tritt vorwiegend das Oktaëder auf. Die anderen Formen so wie auch die tetraëdrische Entwicklung des Oktaëders treten nur bei verminderter Wachsthumsgeschwindigkeit auf. Diese Bildung wird auch durch den Zusatz von Verunreinigungen begünstigt.

13) Die Aetzfiguren, sowohl auf den Würfel- als Tetraëderflächen, lassen sich nur auf tetartoëdrische Formen zurückführen.

14) Auch für Strontiansalpeter wird durch sie die Existenz eines Tetartoëders, und zwar eines rechts gedrehten, welches am negativen Pyritoëder liegt, wahrscheinlich gemacht.

15) Die Aetzfiguren auf den Flächen beider Tetraëder sind verschieden.

16) Die Aetzfiguren auf den Tetraëdern gleichen Zeichens sind bei Barytsalpeter verschieden, je nachdem die Krystalle rechte oder linke Tetartoëder ausgebildet haben oder ausbilden können.

17) Die Aetzfiguren des Bleisalpeters verhalten sich so wie diejenigen des Barytsalzes mit gleichen Tetartoëdern.

18) Die Aetzfiguren der Würfelflächen sind beim Barytsalpeter und Bleisalpeter auf das Tetartoëder und seine Grenzform $m = \infty$ zurückzuführen.

19) Die optische Untersuchung ergab, dass die beschriebenen Salze weder als Krystalle noch in Lösungen die Polarisationsebene des Lichtes drehen.

Es giebt demnach Substanzen des regulären Systems, bei denen eine wohlausgeprägte Enantiomorphie auftritt, ohne dass sich Circularpolarisation nachweisen lässt, wie es nach den bisher gültigen Ansichten sein müsste.

20) Die Nitrate des Bleis und Strontiums zeigen wesentliche Verzerrungen nach den rhombischen Zwischenaxen, der Barytsalpeter nach den trigonalen.

21) Durch schnelle Abkühlung erhält man vom Barytsalpeter oktaëdrische Wachsthumsformen.

22) Die drei Nitrate krystallisiren bei schnellem Wachsthum opak, bei langsamem klar.

23) Diese Opacität ist auf innere Hohlräume zurückzuführen, die sich in den Krystallen finden.

24) An den Verwachsungen der Krystallindividuen der drei Nitrate existirt keine Ebene, zu der die Flächen der beiden Individuen symmetrisch liegen, sonst aber zeigen diese Gebilde so viel Uebereinstimmung mit den Zwillingen des regulären Systems, dass man sie als Gebilde auffassen muss, die diesen analog sind, und denen man den Namen Zwillinge geben muss.

25) Bei allen beobachteten Zwillingen war eine trigonale Zwischenaxe beiden Individuen gemeinsam, und zwar theils gleich gerichtet, theils entgegengesetzt gerichtet.

26) Bei paralleler Stellung der trigonalen Axen sind die pentagonalen Formen symmetrisch, die tetraëdrischen unsymmetrisch zu der Ebene der Oktaëderfläche, welche beiden Individuen gemeinsam ist.

27) Bei entgegengesetzt gerichteten trigonalen Axen sind dagegen die tetraëdrischen Formen symmetrisch, die pentagonalen unsymmetrisch vertheilt gegen die besagte Ebene als Symmetrieebene.

28) Die Tetartoëderflächen können nie symmetrisch zu irgend einer Ebene liegen.

29) Es kommen sowohl Penetrations- und Juxtapositionszwillinge als auch Uebergangsformen zwischen beiden Arten vor.

30) Wenn sich die Zwillingsbildung bei Drillingen oder Vierlingen wiederholt, so ist diese Wiederholung entweder der Art, dass eine trigonale Axe allen Individuen gemeinsam ist (reihenförmige Anordnung), oder es haben nur immer je zwei Individuen eine trigonale Axe gemeinsam, und

in letzterem Falle ist die Wiederholung entweder eine »tetraëdrische« oder »oktaëdrische«. Es sind demnach alle drei möglichen Fälle von Drillingsbildung realisirt.

Diese Arbeit wurde im Verlaufe des Herbstes 1878 und Frühjahres 1879 im mineralogischen Laboratorium des Polytechnikum ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich den Vorstehern der hiesigen mineralogischen und physikalischen Laboratorien, den Herren Professor Knop und Professor Sohncke, meinen Dank für die Unterstützung ausspreche, welche meinen Untersuchungen von ihrer Seite zu Theil geworden ist.

Erklärung der Tafeln IV und V.

Bei allen Figuren mit Ausnahme von Fig. 2 und 3, bezeichnet h die Flächen von $\infty O \infty = (001)$; o diejenigen von $+\frac{O}{2} = \varkappa\pi(111)$; i von $+\frac{2O2}{2} = \varkappa\pi(112)$, d von $-\frac{2O}{2} = \varkappa\pi(1\bar{2}2)$, p von $-\frac{\infty O 2}{2}(012)$, ϱ von $+\frac{mOn}{4}\, r = \varkappa\pi(hkl)$, λ von $+\frac{mOn}{4}\, l = \varkappa\pi(khl)$.

Tafel IV.

Figur 1. Pentagondodekaëder (nach Marbach). R = rechte Ecken, L = linke Ecken (S. 2).

Figur 2. Barytsalpeter (nach Scacchi). Projection auf eine Fläche des Würfels. $A = \infty O \infty (001)$, $n' = +\frac{O}{2}(111)$, $n = -\frac{O}{2}(1\bar{1}1)$; $e = -\frac{\infty O 2}{2}(012)$; $p = -\frac{4O2}{2}\, l$ $(1\bar{2}4)$ (S. 3).

Figur 3. Alaun. $o = O(111)$, $h = \infty O \infty (001)$; $d = \infty O(011)$, $i = 2O2(112)$ (S. 5).

Figur 4. Bleisalpeter. Klares Individuum mit vier matten Sectoren, welche sich von dem Mittelpunkte nach den Flächen von $-\frac{O}{2}$ erstrecken (S. 6).

Figur 5. Bleisalpeter. Fläche von $+\frac{O}{2}$, mit welcher ein Krystall auf dem Boden lag. Die am Rande stehenden Buchstaben bezeichnen die anstossenden Flächen, welche nicht mit gezeichnet wurden (S. 7).

Figur 6. Bleisalpeter. Dasselbe für eine Fläche von $-\frac{O}{2}$ (S. 7).

Figur 7. Bleisalpeter. Ein klarer Krystall, der sich rasch vergrösserte (S. 7).

Figur 8. Bleisalpeter. Auf Zusatz von Zinknitrat (S. 10).

Figur 9. Strontiansalpeter. Auf Zusatz von Chlorcalcium (S. 18).

Figur 10. Schema der Lage der Aetzfiguren für die Flächen eines Cubooktaëders von Bleisalpeter und Barytsalpeter (mit rechtem Tetartoëder) (S. 23).

Figur 11. Schema desselben für Barytsalpeter (mit linken Tetartoëdern) (S. 23).

Figur 12. Oktaëder mit Streifen in den Ebenen der Hauptschnitte (I, II, III) (S. 25).

Tafel V.

Figur 13. Barytsalpeter. Verwachsung zweier Trigondodekaëder $+ \frac{202}{2}$. Zwillingsebene eine Fläche von $+ \frac{O}{2}$ (S. 28).

Figur 14. Barytsalpeter. Zwillingsebene eine Fläche von $- \frac{O}{2}$ (S. 28).

Figur 15. Barytsalpeter. Schematischer Zwilling, das untere Individuum in Normalstellung, das obere um 180^0 gedreht (S. 29).

Figur 16. Bleisalpeter. Unsymmetrischer Zwilling (S. 30).

Figur 17. Barytsalpeter. Vierling (S. 31).

Figur 18. Barytsalpeter. Zwilling (S. 32).

Figur 19. Barytsalpeter. Zwilling. Zwillingsebene eine Fläche von $- \frac{O}{2}$ S. 32).

Figur 20. Barytsalpeter. Zwillingsebene eine Fläche von $+ \frac{O}{2}$ (S. 32).

Figur 21. Strontiansalpeter. Zwilling (S. 33).

Figur 22. Strontiansalpeter. Drilling nach tetraëdrischer Wiederholung (S. 33).

Figur 22 a. Querschnitt durch letzteren Drilling (senkrecht zu einer Würfelfläche (S. 33).

Figur 23. Strontiansalpeter. Drilling nach oktaëdrischer Wiederholung (S. 34).

Druck von Breitkopf und Härtel in Leipzig.

Fig. 1.

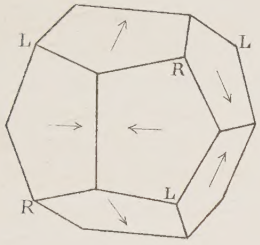


Fig. 2.

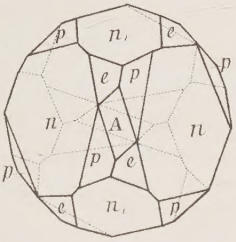


Fig. 4.

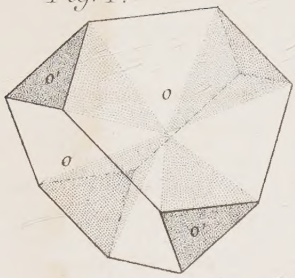


Fig. 3.

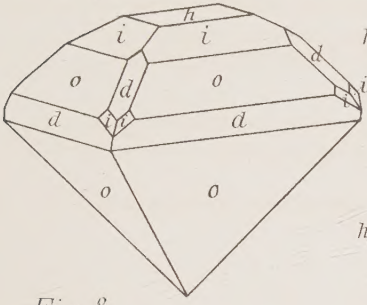


Fig. 5.

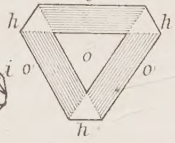


Fig. 6.

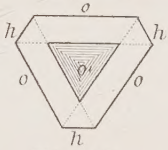


Fig. 7.

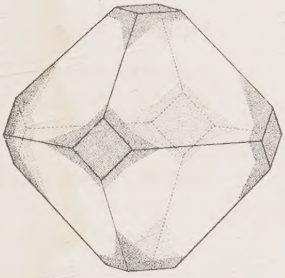


Fig. 8.

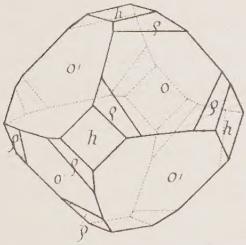


Fig. 12.

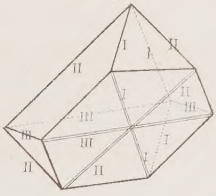


Fig. 9.

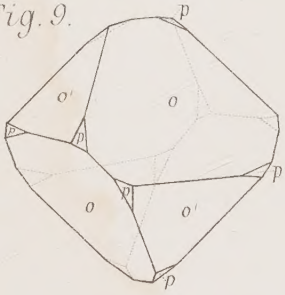


Fig. 10.

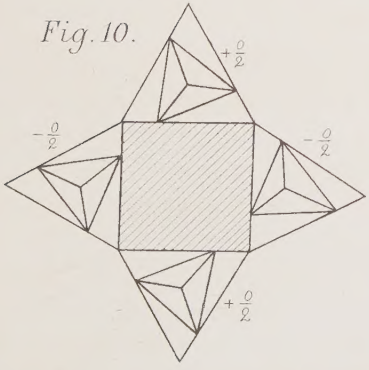
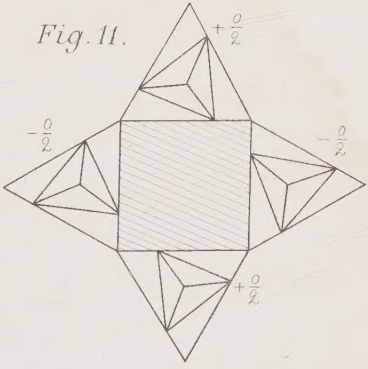


Fig. 11.



L. Wulff gez.

L. Fassoli Strassbg.

Fig. 13.

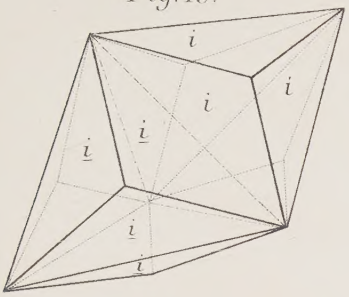


Fig. 18.

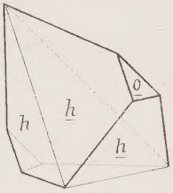


Fig. 14.

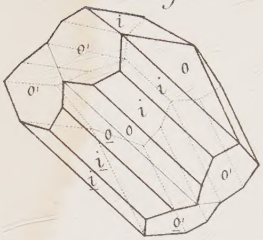


Fig. 15.

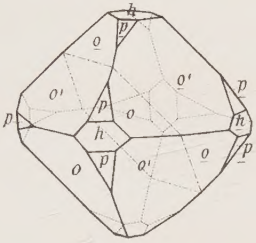


Fig. 20.

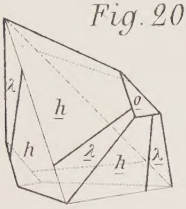


Fig. 19.

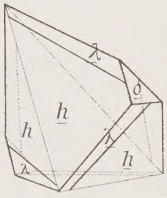


Fig 21.

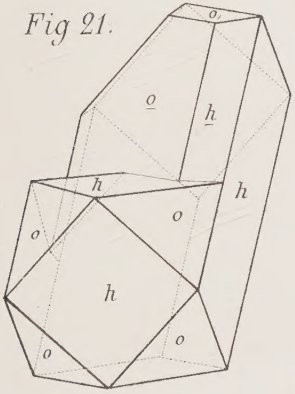


Fig. 22.

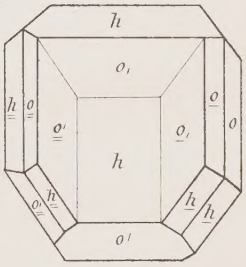


Fig. 16.

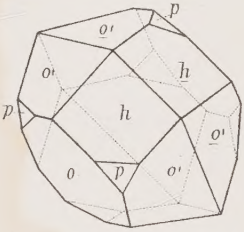


Fig 22 a.

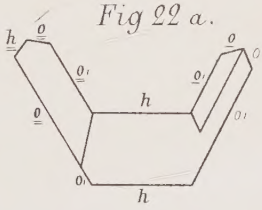


Fig. 23.

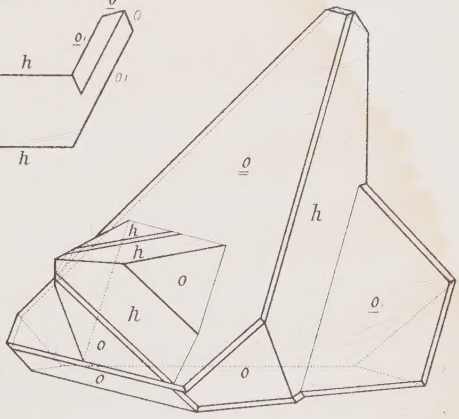
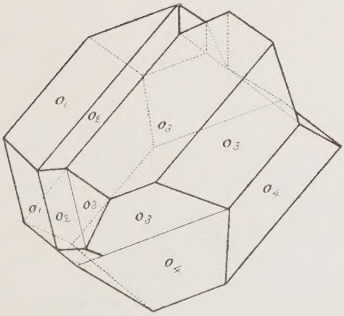


Fig. 17.



L. Wulff gez.

L. Fassoli Strassbg.